

**Sauerstoffpartialdrucke
und Gasgleichgewichte in Basalten
und Olivinknollen**

von
Gert Mages
aus
Nürnberg

1970 # 333



Digitized by the Internet Archive
in 2026

https://archive.org/details/IA41548820_0045

Sauerstoffpartialdrucke und Gasgleichgewichte in Basalten und Olivinknollen

Der Naturwissenschaftlichen Fakultät
der Friedrich-Alexander-Universität Erlangen-Nürnberg

zur

Erlangung des Doktorgrades

vorgelegt

von

Gert Mages

aus

Nürnberg

Als Dissertation genehmigt von der Naturwissenschaft-
lichen Fakultät der Universität Erlangen-Nürnberg.



Tag der mündlichen Prüfung: 22. Juli 1970

Dekan: Prof. Dr. F. Tichy

Erstberichterstatter: Prof. Dr. Th. Ernst

Zweitberichterstatter: Priv.-Doz. Dr. R.G. Schwab

Die vorliegende Arbeit wurde in der Zeit von Mai 1968 bis Juni 1970 im Mineralogischen Institut der Universität Erlangen-Nürnberg ausgeführt.

Mein herzlicher Dank gilt Herrn Prof. Dr. Th. Ernst für das interessante Thema, für das zur Verfügung gestellte Untersuchungsmaterial und für viele anregende Diskussionen.

Herrn Priv. Doz. Dr. R. Schwab danke ich sehr für wertvolle Hinweise und für die Beratung bei verschiedenen Problemen.

Herrn Dr. Haag und Herrn Güntner vom Institut für organische Chemie der Universität Erlangen-Nürnberg danke ich für ihre Unterstützung bei der Durchführung der massenspektrometrischen Untersuchungen.

Inhaltsverzeichnis

	Seite
Zusammenfassung	1
I. Einleitung und Problemstellung	3
II. Massenspektrometrische Untersuchung des Inhalts von Gas- und Flüssigkeitseinschlüssen in Olivinen	
A) Einschlüsse und die Methoden zur Extraktion	5
B) Auswahl und Vorbereitung der Proben	8
C) Meßergebnisse und ihre Problematik	10
III. Redoxreaktionen an Olivinen und Basalten	
A) Durchführung der Versuche und Analysenwerte	20
B) Thermodynamische Behandlung	26
IV. Diskussion	40
V. Untersuchungsmethoden	54
VI. Anhang	56
VII. Literaturverzeichnis	73

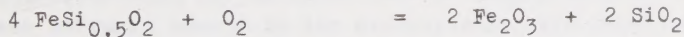
Zusammenfassung

In der vorliegenden Arbeit wird durch Analyse der im Olivin eingeschlossenen Gase, mit Hilfe von Redoxreaktionen an Olivinen und Basalten und mit Spurenelementdaten ein Diskussionsbeitrag zum Problem der Herkunft bzw. Entstehung von Olivinknollen geleistet, die verschieden gedeutet wird:

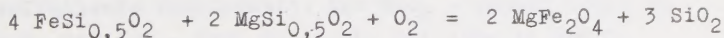
- a) als primäres Mantelmateriale, das z. T. geschmolzen wurde
- b) als festes Restmateriale einer Teilaufschmelzung
- c) als Kristall-Akkumulate eines Magmas

Die massenspektrometrischen Untersuchungen der in den Olivinen eingeschlossenen Gase ergab als Hauptbestandteile CO_2 , CO und H_2O neben CH_4 , HF , Ar und H_2S . Das steigende CO_2/CO - Verhältnis mit wachsender absoluter Gasmenge in den Proben läßt sich auf Redox- und Adsorptionsvorgänge an Mörsermateriale und Kristalloberflächen zurückführen. Durch Extrapolation konnte ein durchschnittliches CO_2/CO - Verhältnis bei Raumtemperatur und 1 atm. von 60 - 200 wahrscheinlich gemacht werden. Dieses Gasgleichgewicht wurde in Beziehung gesetzt zu den Redoxgleichgewichten an den festen, eisenhaltigen Phasen Olivin und Basalt.

Zur Festlegung der Gleichgewichte wurden an Olivinen und Basalten bei verschiedenen Temperaturen und Sauerstoffpartialdrücken (an Luft und mit der Puffermethode) Redoxreaktionen durchgeführt und die jeweiligen Fe^{2+} - Gehalte cerimetrisch bestimmt. Das Gleichgewicht Hämatit/Olivin läßt sich gemäß



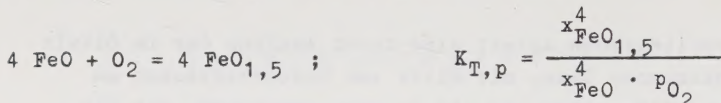
das Gleichgewicht Spinell/Olivin gemäß



beschreiben.

Die $\text{Fe}^{2+}/\text{Fe}^{3+}$ - Verhältnisse in Gesteinen und Gesteinsschmelzen bzw. in den Olivinphasen, in denen Fe^{3+} gelöst bleibt,

werden nach dem sog. "Flood - Modell" behandelt:



Durch Festlegen der $K_{T,p}$ - Werte bei verschiedenen Sauerstoffpartialdrücken wurden aus den "eingefrorenen" $\text{Fe}^{2+}/\text{Fe}^{3+}$ - Verhältnissen der natürlichen Olivine und Basalte die Gleichgewichtspartialdrücke bestimmt. Die Auftragung dieser experimentell ermittelten Sauerstoffpartialdrücke gegen die Temperatur ergibt für Olivine um etwa eine Zehnerpotenz niedrigere Werte als für die entsprechenden Basalte. Es liegt also kein Redoxgleichgewicht vor.

Eine Abschätzung des CO_2/CO - Verhältnisses entsprechend dem Sauerstoffpartialdruck der Olivine im Temperaturbereich der basaltischen Schmelze ergibt ein ursprüngliches CO_2/CO - Verhältnis von 20 - 70. Die Verschiebung dieses Verhältnisses beim Abkühlen zu höheren Werten ist durch eine Gas - Blasenwandreaktion (Pufferung!) bis etwa 1000°C zu erklären.

Die unterschiedlichen Sauerstoffpartialdrücke im Basalt und Olivin deuten darauf hin, daß es sich bei den Olivinknollen um Material des oberen Erdmantels handelt. Die homogene Zusammensetzung von Olivinknollen verschiedener Herkunft im Hinblick auf die Spurenelemente Co, Ni, Ag, Cu, Bi, Pb und Cd erhärten diese Theorie.

I. Einleitung und Problemstellung

Die primären basaltischen Magmen kommen nach unserem heutigen Wissensstand aus größerer Tiefe, entweder aus der unteren Kruste oder aus dem oberen Erdmantel. Sie bringen z. T. auffällige, magnesiumreiche Gesteinseinschlüsse (mafic and ultramafic inclusions) mit an die Erdoberfläche. Besonders verbreitet sind Peridotite (Lherzolithen), die auf Alkali-Olivinbasalte beschränkt sind, sogenannte "Olivinknollen".

Die Herkunft dieser Olivinknollen wird verschieden gedeutet: Entweder als primäres Mantelmaterial (Ernst¹⁾²⁾) - von dem das basaltische Magma durch Teilschmelzung entsteht - oder als festes Restmaterial nach einer Teilschmelzung oder als Kristall-Akkumulate eines Magmas (Frechen³⁾). Die zuletzt genannte Möglichkeit kann sicher ebenfalls nicht unter Oberflächenbedingungen entstehen, da der in den Lherzolithen enthaltene Orthopyroxen in den Alkali-Basalten unter diesen Bedingungen instabil ist (H.S. Yoder und C.E. Tilley⁴⁾).

Die Literatur über diese Einschlüsse ist sehr umfangreich. Zur Information sei auf H. Kuno⁵⁾ "Mafic and Ultramafic Inclusions in Basaltic Rocks and the Nature of The Upper Mantle" verwiesen.

Die Zusammensetzung der mafischen und ultramafischen Einschlüsse schwankt sowohl in der mineralischen wie chemischen Zusammensetzung; die eigentlichen Lherzolithen zeigen meist eine auffallende Ähnlichkeit: Der SiO_2 - Gehalt liegt um 44 Gew.%, der MgO - Wert ist hoch, bei etwa 41 Gew.%, während der Eisengehalt meistens geringfügig unter 10 Gew.% liegt.

Die Probleme um diese peridotitischen Einschlüsse berühren den größeren Rahmen der Erdmantelforschung, die sich mit der Erdmantelzusammensetzung in bezug auf Elemente und Phasen, den Druck- und Temperaturverhältnissen in entsprechender Tiefe und der Magmenentstehung befasst.

In der vorliegenden Arbeit soll mit der Untersuchung der in diesen Olivinknollen eingeschlossenen Gase, mit Hilfe von Redoxreaktionen an Olivinen und Basalten und mit Spurenelementdaten ein Diskussionsbeitrag zu diesem Problemkreis geleistet werden.

II. Massenspektrometrische Untersuchung des Inhalts von Gas- bzw. Flüssigkeitseinschlüssen in Olivinen

A) Einschlüsse und Methoden zur Extraktion

Bei der mikroskopischen Untersuchung von Olivinknollen wird man kaum ein Vorkommen finden, das völlig frei von Gas- bzw. Flüssigkeitseinschlüssen ist. So berichten schon H. Vogel-sang ⁶⁾ 1869 und F. Zirkel ⁷⁾ 1870 über Einschlüsse von flüssigem Kohlendioxid in Olivinen, was G. Deicha ⁸⁾ 1955 bestätigt. Trotzdem sind die Gaseinschlüsse nicht immer leicht zu erkennen: Sie sind meist sehr klein und erreichen selten einen Durchmesser von 30 μ oder größer; gewöhnlich liegt er in der Größenordnung von 1 μ . R. Goguel ⁹⁾ nimmt Einschlüsse in ungeheuer großer Zahl an, die in feinsten Verteilung - zum größten Teil submikroskopisch - zur Trübung der Mineralien beitragen sollen. Weitere Gründe für ein oft schweres Erkennen sind der hohe Brechungsindex des Olivins, die auffallend niedrige Lichtbrechung von flüssigem CO₂ und die Zerstörung der Einschlüsse - vor allem der größeren - bei der Herstellung von Dünnschliffen.

Es ist das Verdienst von E. Roedder ¹⁰⁾, die Bedeutung dieser Einschlüsse erkannt und die Diskussion über ihre Entstehung ausgelöst zu haben. Da damit das Phänomen der Gas- und Flüssigkeitseinschlüsse in Gesteinen wieder hochaktuell geworden ist, scheint es sinnvoll, einen kurzen Überblick über die bisher angewandten Methoden der Extraktion von Gasen und Flüssigkeiten aus Einschlüssen in Mineralien zu geben. Für ausführlichere Versuchsbeschreibungen und Literaturhinweise sei auf W. Wahler ¹¹⁾, R. Goguel ¹²⁾ und E. Roedder verwiesen.

1.) Mechanische Verfahren

a) Anbohren oder Anstechen von Einschlüssen

- b) Zerdrücken von Mineralien durch Einschrauben eines Kolbens in einen Zylinder, der die Kristalle enthält
- c) Vakuumkugelmühle
- d) Zerdrücken der Kristalle im Inneren eines Kupferrohrs, von außen mit Hilfe eines Schraubstockes

2.) Chemische Verfahren

- a) Auflösen der Proben im Vakuum in geeigneten Lösungsmitteln
- b) Auflösen der Proben, wobei das Lösungsmittel gleichzeitig als Sperrflüssigkeit dient

3.) Thermische Verfahren

- a) Erhitzen der Proben
- b) Ausfrieren der Flüssigkeitseinschlüsse mit hohem Füllungsgrad

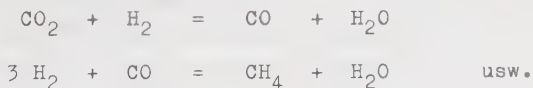
4.) Sonstige Verfahren

- a) Messung der Brechzahlen mit Hilfe der Totalreflexion an einer ebenen Einschußfläche
- b) Bestimmung der kritischen Temperatur bei Zweiphaseneinschlüssen mit dem Heiztischmikroskop (CO_2 !)
- c) Bestimmung des thermischen Ausdehnungskoeffizienten unter dem Mikroskop

Die unter 2.) und 4.) beschriebenen Verfahren sind für exakte Analysen praktisch unbrauchbar; sie erfordern meist sehr große Einschlüsse. Für das Ausfrierverfahren 3.) b) gilt ebenfalls, daß ein Dekrepieren nur bei großen Flüssigkeitseinschlüssen mit hohem Füllungsgrad (wässrig!) erfolgt.

Das Erhitzen bzw. Schmelzen von Proben birgt - von Edelgasuntersuchungen abgesehen - weitere Schwierigkeiten. Bei den von W. Wahler untersuchten Mineralien lagen fast immer Einschlüsse von 300 - 3000 μ Durchmesser vor, die beim Aufheizen auf 550 bis 600° C die Wirtskristalle sprengten und so die

Analyse ihres Inhalts möglich machten. Bei den zwar sehr zahlreichen aber meist sehr kleinen Einschlüssen im Olivin dagegen kommt es wegen der auftretenden relativ geringen Drucke und der relativ hohen Festigkeit des Olivins nur an Stellen sehr geringer Wandstärke zum Dekrepiere (E. Roedder und B.J. Skinner¹³⁾). Dies ist verständlich, da ja die Einschlüsse die p,T - Bedingungen der Eruption (ΔT von 1200°C bis 20°C bei Druckentlastung auf 1 atm.) unbeschadet überstanden haben. Das beweisen auch die Experimente von E. Roedder, der zeigt, daß 30 min. Erhitzen auf 1200°C nicht ausreicht, um die kleineren Einschlüsse zu zerstören, ja daß sogar 20-minütiges Erhitzen auf 1300°C dazu nicht in der Lage ist. Von der Vollständigkeit der Gas- und Flüssigkeitsextraktion abgesehen, die also erst beim Schmelzen gewährleistet ist - aber auch hier ist u. U. noch mit einer relativ hohen Löslichkeit von H_2O und CO_2 in den silikatischen Schmelzen zu rechnen - können natürlich auch chemische Reaktionen stattfinden. So würden, wenn man die Gas- und Flüssigkeitskomponenten betrachtet, die eingestellten p,T - abhängigen Gleichgewichte (evtl. zusätzlich durch katalytische Effekte) verschoben, z.B.



Darüber hinaus muß es zwangsläufig zu Redoxreaktionen mit dem Fe^{2+} des die Einschlüsse umgebenden Silikates kommen. Die möglichen Reaktionen sind quantitativ nicht erfaßbar, die Extraktionsmethode durch Erhitzen demzufolge unbrauchbar.

Es bleiben also die mechanischen Verfahren übrig. E. Roedder verwendet u. a. hier das Zerdrücken kleiner Kristalle in Öl oder anderen Flüssigkeiten zwischen Deckgläsern unter dem Mikroskop. R. Goguel arbeitete mit einer Vakuumkugelmühle, während M. Chemla, R. Brousse, J.C. Touray und C. Causse¹⁴⁾ für ihre massenspektrometrische Untersuchung die Mineralien im Innern eines Kupferrohres von außen mit einem Schraubstock zerdrückten. Auf die Probleme der mechanischen Methoden soll unten noch näher eingegangen werden.

B) Auswahl und Vorbereitung der Proben

Die Auswahl der Proben wurde nach folgenden Gesichtspunkten getroffen. Einmal sollten die Olivinknollen möglichst gut erhalten, also "frisch" sein, d. h. sie durften vorher möglichst wenig den Atmosphärien ausgesetzt gewesen sein. Weiter mußten sie eine geeignete Größe besitzen, da für die massenspektrometrische Untersuchung relativ große Olivinmengen benötigt wurden. Aus den am Mineralogischen Institut Erlangen zur Verfügung stehenden Olivinknollen genügten folgende den gestellten Bedingungen:

- a) Hirzstein bei Elgershausen im Habichtswald (Hessen)
- b) Gonterskirchen im mittleren Vogelsberg (Hessen)
- c) Zinster Berg bei Zinst im Vorland der Böhmisches Masse (Bayern)
- d) Kapfenstein bei Fehring, Bez. Felzbach/Oststeiermark (Österreich)

Die Olivinkristalle, die mit Sicherheit kein Karbonat enthielten, das wegen hoher Doppelbrechung mit dem Mikroskop (kristalloptisch) leicht zu erkennen gewesen wäre, wurden nach sehr vorsichtigem Zerkleinern der Knollen ausgelesen. Anschließend erfolgte eine gründliche Reinigung mit HCl (1 : 1 verdünnt), um etwaiges an den Korngrenzen befindliches Karbonat zu entfernen. Nach mehrmaligem Waschen mit aqua dest. wurden sie bei Raumtemperatur im Vakuum getrocknet.

Eine oberflächliche Betrachtung läßt bereits erkennen, daß die Knollen von Hirzstein und Kapfenstein zwei Extreme darstellen. Die Knolle von Hirzstein ist sehr dicht und frisch, die Olivinkristalle sind relativ klein (max. ca. 2 mm) und schwer von den übrigen Mineralien abtrennbar. Im Gegensatz dazu enthält die Knolle von Kapfenstein bis zu 7 mm große Olivine (und Pyroxene), die sehr lockergefügt sind. Die

mikroskopische Untersuchung bestätigt diesen Befund. Die Olivine aus Hirzstein sind sehr reich an Einschlüssen, während die aus Kapfenstein kaum welche erkennen lassen. Die Vorkommen von Zinst und Gonterskirchen nehmen eine Zwischenstellung ein.

Auch Basaltanalysen wurden von den entsprechenden Fundorten durchgeführt mit Ausnahme des Kapfensteiner Basaltes. Unter Basalt-Umgebung wird der den meisten Knollen anhaftende Basalt im Abstand von höchstens 5 mm verstanden. Bei dem den Knollen aus Kapfenstein und Gonterskirchen anhaftenden Material, kann man kaum von Basalten, sondern eher von Tuffen sprechen. Sie wurden zwar ebenfalls analysiert, die Ergebnisse aber nicht weiter verwertet.

C) Meßergebnisse und ihre Problematik

Zum Freisetzen der Gase aus den Olivinproben wurde ein Hochvakuummörser aus Stahl verwendet. Das Prinzip der Messung bestand darin, die völlig analog behandelten Proben unter konstanten Bedingungen miteinander zu vergleichen. So wurde der am Massenspektrometer angeschlossene Mörser mit 5 g (ergibt den günstigsten Meßbereich unter den angewandten Bedingungen) eine Stunde lang evakuiert (ca. $5 \cdot 10^{-7}$ Torr). Anschließend wurden 15 Minuten lang Spektren des Untergrunds (1) zwischen den Massenzahlen 14 (unterste Grenze des Geräts) und 80 aufgenommen.

Nach nochmaligem Evakuieren (10 Minuten) erfolgten dann bei geöffnetem Einlaßventil 15 Schläge hintereinander schnell auf die Probe. Der durch einen vakuumdichten Federbalg bewegliche Kolben wurde dabei bis zu einer bestimmten Marke hochgezogen und darauf wegen des Vakuums im Innern des Mörsers durch den Atmosphärendruck auf die Probe geschlagen. Danach wurden ebenfalls 15 Minuten lang Spektren (2) im gleichen Meßbereich aufgezeichnet.

Abermaliges 10 Minuten langes Evakuieren und anschließendes Messen nach gleichem Modus ergab die Spektren des Untergrundes nach der Messung (3).

Aus diesen Spektrenfolgen kann man nun recht gut die Änderung der Werte der einzelnen Massenzahlen ersehen. Massenpeaks z. B. von organischen Ionen, die als Restverunreinigungen im Massenspektrometer und nicht in den Proben vorhanden sind, nehmen in den Spektren von (1) nach (3) gleichmäßig ab. Durch das Evakuieren werden diese Verunreinigungen stetig weiter beseitigt. Auch im Untergrund vorhandene und aus der Probe entstehende Ionen z. B. H_3O^+ mit der Massenzahl 19 können leicht festgestellt werden. H_3O^+ ist in der nicht ausheizbaren Apparatur und vor allem durch das an der relativ großen Kristalloberfläche der

Olivine haftende Wasser immer vorhanden. Eine leichte Abnahme der H_3O^+ - Menge ist nach 3 Spektrenserien (ohne die Probe zu zerstören) festzustellen. Bei einer neuen Meßreihe wird durch das Wasser der Olivineinschlüsse in der Serie (2) der Massenpeak 19 sprunghaft anwachsen, um dann nach dem Evakuieren in der Spektrienfolge (3) wieder stark abzufallen. Durch entsprechende Differenzbildung ist der H_3O^+ - Wert gut reproduzierbar zu erhalten.

Bei hochauflösender Einstellung des Massenspektrometers (kleiner Spalt, doppeltfokussierend) wurden nach gleichem Prinzip die Massenpeaks 28 und 44 (CO und CO_2) einzeln vermessen. Die in der nachfolgenden Tabelle 1 angegebenen Werte entsprechen für CO und CO_2 den ausgemessenen Peakflächen in einer bestimmten Flächeneinheit (20 mm^2). Alle anderen angegebenen Zahlenwerte sind grobe Abschätzungen.

Tabelle 1 Ergebnisse der massenspektrometrischen Untersuchung von Olivinen

	Hirzstein 1715	Kapfenstein 2556	Zinster Berg 4181	Gonters- kirchen 1714
CH_4 1)	1000	5	100	100
H_2O 1)	400	20	200	200
HF 1)	100	--	70	30
CO	176	13,5	45	71
H_2S	++	--	--	+
Ar	++	--	--	+
CO_2	2130	4,1	213	24
MZ 45	+++	--	+	--
MZ 46	++	--	+	--
MZ 47	--	--	(+)	--
MZ 62	--	--	+	--

1) Grobe Abschätzung!

Aus Tabelle 1 ist zu ersehen, daß sich die beiden bei der makroskopischen und mikroskopischen Untersuchung als Extrema bezeichneten Olivine von Hirtstein und Kapfenstein im Gasgehalt etwa um den Faktor 100 unterscheiden.

Bei dem Inhalt der Einschlüsse handelt es sich wie erwartet in erster Linie um Verbindungen aus Kohlenstoff, Sauerstoff und Wasserstoff. Interessant ist, vom wahrscheinlich radiogenen Argon abgesehen, vor allem das Vorhandensein geringer Mengen an HF und H_2S . Die Massenzahlen 45, 46, 47 und 62, die in den gasreichsten Proben (Hirtstein und Zinster Berg) nachgewiesen werden konnten, sind wahrscheinlich auf sich relativ leicht bildende Ionen, wie z.B. CHS^+ , CH_2S^+ , H_2COS^+ usw. aus C, H, O und S zurückzuführen.

Mit HF und H_2S taucht ein neues Problem auf. E. Roedder unterscheidet bei seinen mikroskopischen Untersuchungen zwischen primären und sekundären Einschlüssen. Letztere sollen während des Schließens von Rissen und Sprüngen entstanden sein. Sollten z. B. HF, H_2S und z. T. auch Wasser aus solchen sekundären Einschlüssen mit geringer Füllungsichte und entsprechend später Bildung in geringer Tiefe stammen? Leider ist diese Frage ohne eine selektive Analyse der Einschlüsse nicht zu lösen.

Zur Diskussion der Genauigkeit der ermittelten Analysenwerte, besonders der CO- und CO_2 -Werte, wird nochmals darauf hingewiesen, daß die mechanischen Methoden zur Untersuchung von Einschlüssen keinesfalls quantitativ sind. So wurden in der verwendeten Apparatur unter den Versuchsbedingungen nur 50 % der Olivinkristalle kleiner als 0,6 mm zerstoßen, also nur ein Teil der Einschlüsse in den Kristallen zerstört.

Zuerst soll gezeigt werden, daß der Ursprung von CO_2 bzw. CO aus Karbonat ausgeschlossen werden kann. Karbonate waren mikroskopisch nicht festzustellen, außerdem wurde eventuell an den Kristallen haftendes Karbonat vorher mit Säure be-

seitigt. Daß auch zwischen CO_2 bzw. $\text{CO}_2 + \text{CO}$ in den Olivinen und dem CaO - Gehalt der gesamten Knolle kein Zusammenhang besteht, zeigt die Abbildung 1 deutlich.

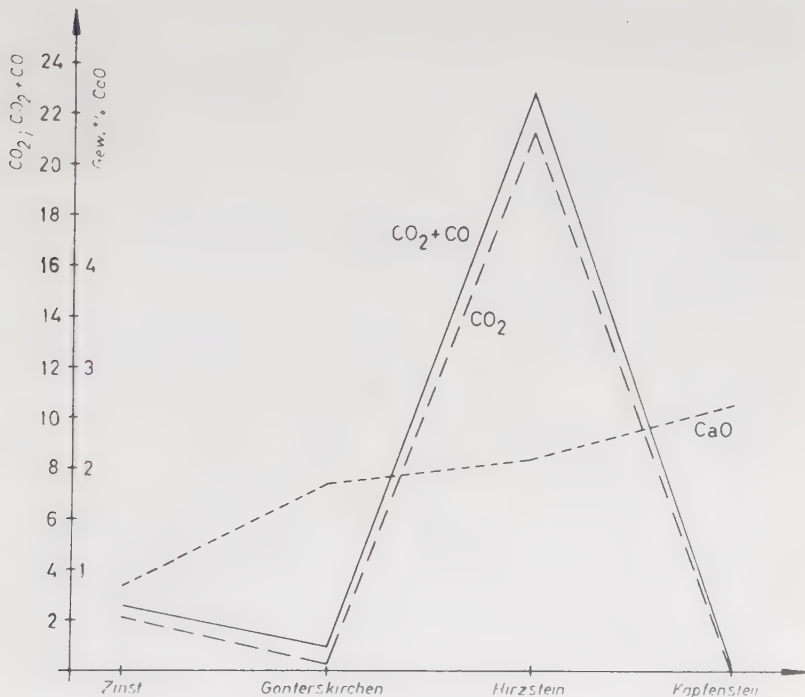


Abb. 1 Relative CO_2 - bzw. $\text{CO}_2 + \text{CO}$ - Gehalte der Olivine im Vergleich zum CaO - Gehalt der Gesamtknollen.

In diesem Zusammenhang muß auch die Zuverlässigkeit von Gasanalysen an CaCO_3 - haltigen Gesteinen bzw. Mineralien diskutiert werden. R. Goguel⁹⁾, der bei seinen Versuchen eine Vakuummühlmühle mit kobalthaltigen Widiakugeln verwendet,

kommt zu dem Ergebnis, daß die aus dem Karbonat freigesetzte CO_2 - Menge sehr stark von der Härte der beigemenigten Mineralien abhängt. In seinen Experimenten nimmt mit steigender Härte der den Calcitproben zugemischten Substanzen der CO_2 - (und CO -) Gehalt sehr stark zu. Er schließt daraus, daß weder das Erhitzen der Proben zur Extraktion der Gase, noch das Mahlen eine einwandfreie Bestimmung von freiem CO_2 neben Karbonaten erlauben. Die Erklärung dafür ist einfach: Je härter die beigefügten Kristalle sind, desto höher werden die in Mikrobereichen erzeugten Drucke und Temperaturen. Ein nicht unerheblicher CO_2 - Druck ist die Folge davon. Dieser Fall kann in der vorliegenden Arbeit wegen der Abwesenheit von Karbonat ausgeschlossen werden.

Über die von R. Goguel festgestellte Anwesenheit von CO neben CO_2 beim Mahlen von Karbonaten mit beigemenigten, harten Mineralien hinaus, weist W. Wahler auf Literaturbeispiele hin, wo hohe CO - Werte beim Freisetzen von Gasen aus Einschlüssen durch Erhitzen auftraten, obwohl sich in den Gasen, die nach verschiedenen Auflösungsverfahren aus den gleichen Proben erhalten wurden, nur CO_2 nachweisen ließ. Die Bildung von CO aus CO_2 kann also nur auf einen Dissoziations- oder Reduktionsvorgang zurückgeführt werden. Es muß demnach mit der Möglichkeit gerechnet werden, daß bei der Verwendung oxidierbarer Materialien (Eisenmörser, Stahlkugeln) bzw. bei Gegenwart von oxidierbaren Substanzen (Fe^{2+}), Redoxreaktionen ablaufen. Damit soll aber nicht ausgeschlossen werden, daß CO neben CO_2 in Einschlüssen primär vorliegt, weil ja gemäß dem Gasgleichgewicht



einem bestimmten Sauerstoffpartialdruck immer ein definiertes CO_2/CO - Verhältnis entspricht. Berücksichtigt werden müssen jedoch die Änderungen dieses originalen Verhältnisses durch die oben angeführten Versuchsbedingungen.

R. Goguel findet in dem von ihm untersuchten Olivin vom Hohen Hagen nach einer Mahldauer von 3 Stunden ein Verhältnis von $\text{CO}_2/\text{CO} = 1,33$. Aufgrund der oben angeführten Argumente wird, da beim Mahlen der harten Olivinkristalle (Härte: Quarz 7, Olivin 6,5 - 7) lokale Temperaturerhöhungen auftreten, das Ergebnis durch Redoxreaktionen sowohl an den Widiakugeln als auch an den Fe^{2+} -haltigen Olivinen verfälscht sein. Diese Verfälschung von Analysenergebnissen durch Reduktion von CO_2 , auch beim Vermahlen, ist insgesamt von allen bisherigen Autoren nicht berücksichtigt worden.

Bei den eigenen Analysenwerten fällt auf, daß das Verhältnis CO_2/CO mit fallendem Gasgehalt abnimmt (s. Abb. 2). Da eine meßbare Gasentwicklung aus den verwendeten Mörsermaterialien, wie sie R. Goguel bei bestimmten Stahlkugeln (N_2 !) fand, nicht festgestellt werden konnte, lag der Schluß nahe, daß sich das Gasverhältnis durch Reduktion ändert. Bei geringen Gasmengen wird ein wesentlich höherer Anteil reduziert als bei gleichen Reaktionsbedingungen und großer Gasmenge. Ein Übergang zu immer größeren Gasmengen sollte folglich den Analysenfehler immer weiter eliminieren. Durch eine grobe Extrapolation, wie sie in Abbildung 3 durchgeführt ist, ergibt sich daraus ein wahrscheinlichster Bereich der CO_2/CO -Verhältnisse für die untersuchten Olivine von 60 bis 200.

Auf das Ergebnis von R. Goguel an Olivinen vom Hohen Hagen mit dem CO_2/CO -Verhältnis von 1,33 nach 3 Stunden Mahldauer wurde schon hingewiesen. In einer späteren Arbeit (R. Goguel ¹²) findet er bei der Untersuchung von Olivinen von 5 Lokalitäten, darunter auch Kapfenstein, nur Spuren von CO aber kein CO_2 . Er kommt zu dem Ergebnis, daß die Olivine fast frei von eingeschlossenen Gasen und Flüssigkeiten sind. Als er anschließend beim Erhitzen auf 500°C in fast allen Proben CO_2 findet (nur CO_2 untersucht!), erklärt er das Fehlen von CO_2 beim Mahlen im Vakuum damit, daß die erzeugten, aktiven Kristallflächen des Olivins die geringen Mengen CO_2

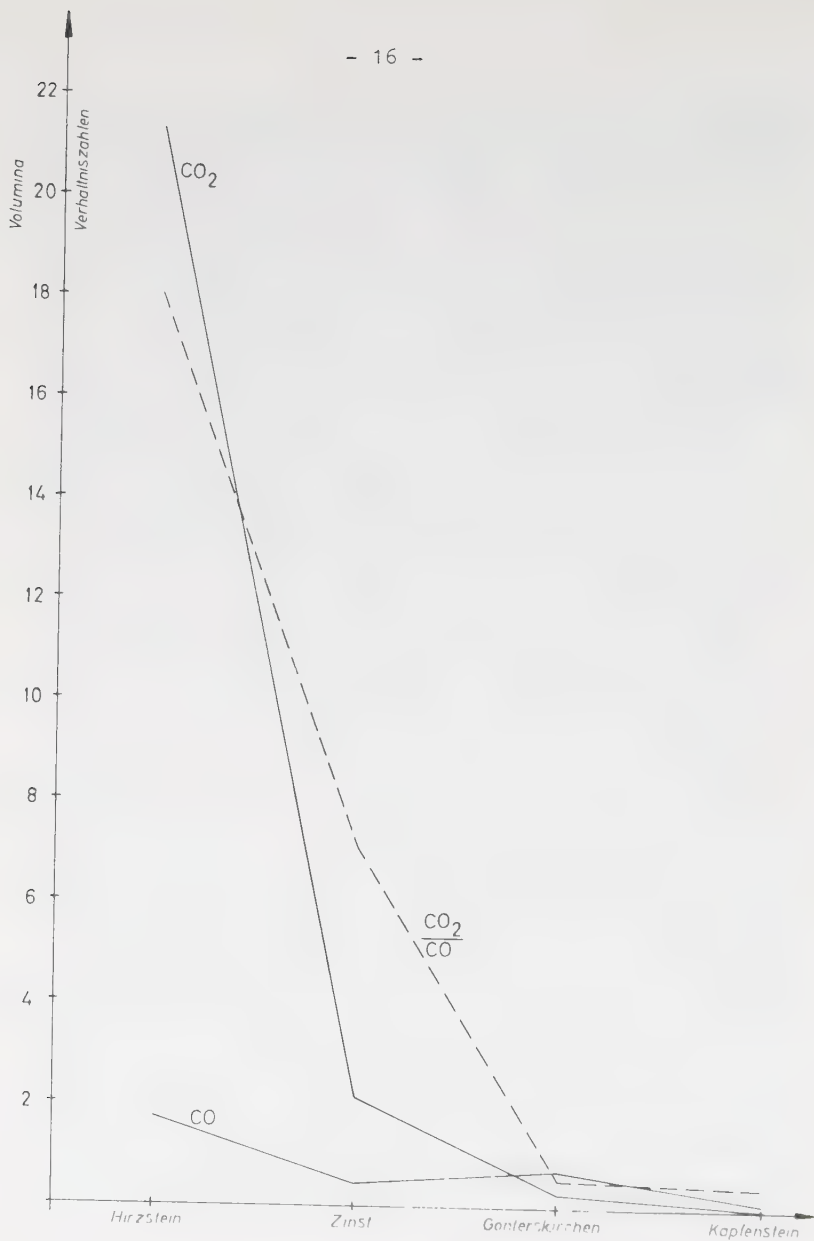


Abb. 2 Abnahme des CO_2/CO - Verhältnisses mit fallendem Gasgehalt.

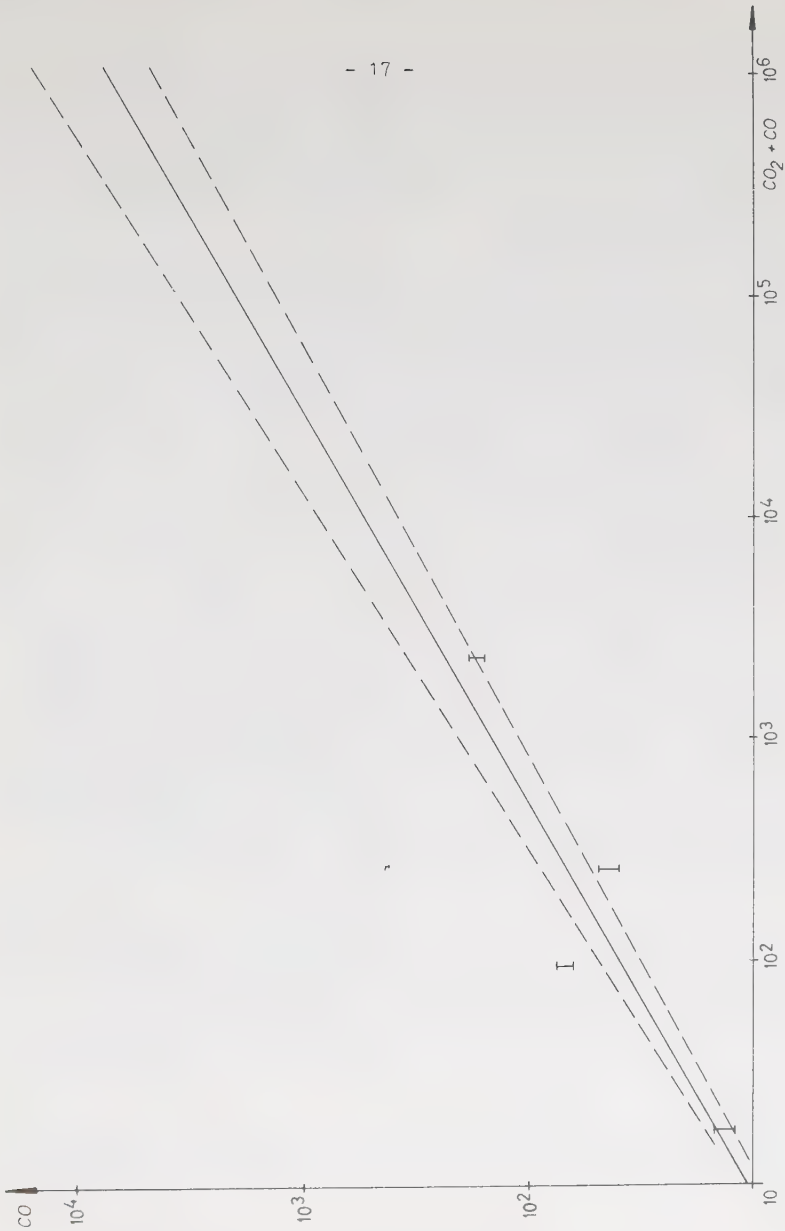
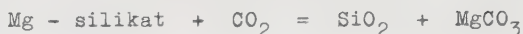


Abb. 3 Extrapolation auf große Gasmengen

unter Bildung von Magnesit abbinden:



(nach Goguel Umkehrung des Reaktionsablaufes beim Mahlen von Quarz mit Karbonat.)

Zwar kann die Möglichkeit einer Adsorption von CO_2 (auch im Mörser) nicht ausgeschlossen werden, jedoch bleibt wahrscheinlich die Hauptursache für das Fehlen des Gases beim Mahlen, daß die freigesetzte relativ geringe CO_2 - Menge (vgl. Kapfenstein) weitgehend zu CO reduziert wurde.

Die Untersuchungen von E. Roedder ¹⁰⁾ lassen aus einer Reihe von Kriterien darauf schließen, daß die Einschlüsse in Olivinen im wesentlichen aus reinem CO_2 bestehen. Z. B. zeigen Zweiphaseneinschlüsse beim Erwärmen auf $31,0 \pm 0,1^\circ \text{C}$ ein Verschwinden der Phasengrenze (kritische Temperatur des CO_2 : $31,0^\circ \text{C}$) und außerdem eine starke Absorption im Ultrarot. Der Lösungsprozeß einer freigesetzten Gasblase in Einbettungsflüssigkeit zeigt die Gegenwart von kleinen Mengen wenigstens eines anderen Gases in den Einschlüssen an. Ebenso führt die sofortige Schrumpfung einer Gasblase (0,1 sec) in alkalischer Bariumchloridlösung nur zu geringen unlöslichen Anteilen, wie es für CO_2 reiches Gas erwartet wird. Zusammenfassend sieht E. Roedder das von E.F. Heald et al. ¹⁵⁾ berechnete Verhältnis $\text{CO}_2/\text{CO} = 12$ als viel zu klein an.

Daß die genannten Techniken keine quantitativen Ergebnisse bringen und außerdem große Probleme wie die Löslichkeit von CO in flüssigem CO_2 , die Löslichkeit bzw. Diffusionsgeschwindigkeiten geringer Mengen CO, CH_4 , CO_2 in verschiedenen Einbettungsmedien usw. in sich bergen, ist selbstverständlich.

M. Chemla et al. ¹⁴⁾ arbeiten mit dem einseitig geschlossenen Kupferrohr, in dem die Kristalle von außen mit einem Schraub-

stock zerdrückt werden. Sie finden eine bemerkenswert konstante Zusammensetzung, nämlich als Bestandteile CO_2 und Wasser neben geringen Spuren von CO . Das Verhältnis CO_2/CO wird > 20 angegeben. Auf andere Gase, die, von CH_4 und H_2O abgesehen, nur in Spuren festgestellt wurden, soll später noch eingegangen werden.

Die Kupferrohr-Methode ist sicher vorteilhafter als Methoden, bei denen Stahlgeräte o. ä. verwendet werden. Kupfer ist ein wesentlich edleres Metall als Eisen bzw. Stahl. Aber beim Zerdrücken der harten Kristalle werden unumgänglich an der dabei entstehenden frischen, unoxidierten Kupferoberfläche Redoxreaktionen ablaufen. Man kann sich auch eine partielle Verschiebung des Gleichgewichtes vorstellen durch Redoxreaktionen am Fe^{2+} des Olivins selbst, wie auch durch selektive Adsorption an den großen, im Hochvakuum erst gebildeten und noch nicht mit einer Adsorptionsschicht belegten Oberflächen.

Zusammenfassend ergibt sich, daß die durch Extrapolation erhaltenen bzw. abgeschätzten CO_2/CO - Verhältnisse von 60 bis 200 recht gut mit den Ergebnissen von Chemla et al. (größer 20) und E. Roedder (Größenordnung 100) übereinstimmen, vor allem wenn man berücksichtigt, daß bei hohen Drucken CO_2 gegenüber dem CO begünstigt ist. (A.J. Ellis¹⁶).

Die Beantwortung der Frage nach der Einheitlichkeit des Gasverhältnisses ist nämlich für die Herkunft der Lherzolithe von großer Wichtigkeit. Das eingestellte Gasgleichgewicht bzw. der Sauerstoffpartialdruck kann aber nicht isoliert betrachtet werden, sondern muß im größeren Zusammenhang der Redoxgleichgewichte der festen, eisenhaltigen Phasen Olivin und Basalt gesehen werden.

III. Redoxreaktionen an Olivinen und Basalten

A) Durchführung der Versuche und Analysenwerte

In den natürlichen, eisenhaltigen Systemen ist neben Druck und Temperatur der Sauerstoffpartialdruck einer der wesentlichsten Parameter bei der Genese von Mineralien. In den basaltischen Schmelzen herrscht gemäß dem Verhältnis von Fe^{2+} zu Fe^{3+} stets ein den p,T - Bedingungen entsprechender Sauerstoffpartialdruck, der im allgemeinen über gekoppelte Gasgleichgewichte einheitlich eingestellt ist. Der Olivin aus den vom Basalt geförderten Olivinknollen enthält etwa 10 Mol% Fayalit. Einen ähnlichen Wert sollen nach geophysikalischen Messungen die Mg - Fe - Silikate haben, aus denen zum großen Teil die tieferen Schichten der Erde im Bereich des äußeren Mantels nach heutiger Anschauung aufgebaut sind (A.E. Ringwood ¹⁷). Daher ist es von großem Interesse, insbesondere im Hinblick auf die wechselseitigen Beziehungen von Basalt und Olivinknollen einerseits, sowie zwischen Olivinen und den in ihnen enthaltenen Erzausscheidungen und z. T. kondensierten Gaseinschlüssen andererseits, das Verhalten magnesiumreicher Olivine unter definierten Sauerstoffpartialdrücken zu untersuchen, um Mechanismus und Gleichgewichtslage der in Frage kommenden Oxidations- und Reduktionsreaktionen exakt festzulegen.

Grundsätzlich sind an diesen magnesiumreichen Olivinen komplexere Oxidationsvorgänge zu erwarten, als etwa an reinem Fayalit oder an eisenreichen Olivinen, wo als Oxidationsprodukte nur Hämatit oder Magnetit unter völliger Zerstörung des ursprünglichen Kristalls auftreten können.

Das Ausgangsmaterial zu den folgenden Untersuchungen bildeten die eingangs beschriebenen Olivine und Basalte. In der Tabelle sind die Analysenwerte in Gew.% FeO zusammengestellt, die cerimetrisch bzw. manganometrisch (s. u.) bestimmt wurden.

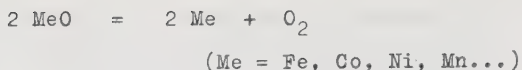
Tabelle 2 Analysenwerte in Gew.% FeO
(Maximalfehler $\pm 0,2$ % abs. bei 12-20 Einzelbestimmungen; höchste Abweichung bei Gesamteisenbestimmungen von Basalten)

Vorkommen	Fe(II) Fe ges.	Olivine	Gesamtknolle	Basalt- Umgebung	Basalte
Hirzstein 1715	Fe(II)* Fe _{ges.} *	8,36 9,16	6,67 8,07	6,91 11,45	7,05 11,45
Kapfen- stein 2556	Fe(II)* Fe _{ges.} *	8,66 9,56	7,09 7,91	6,27 12,17	-- --
Zinster Berg 4181	Fe(II)* Fe _{ges.} *	7,67 8,52	7,01 7,93	8,37 11,93	8,05 11,87
Gonters- kirchen 1714	Fe(II)* Fe _{ges.} *	7,95 8,55	6,75 8,03	4,93 10,75	7,17 11,86
4336	Fe(II)* Fe _{ges.} *	7,76 8,78	6,60 8,03	7,12 11,52	7,17 11,86
4337	Fe(II)* Fe _{ges.} *	7,60 8,85	6,45 7,96	7,30 11,60	7,17 11,86

* Gew.% FeO

Die durchgeführten Experimente erfolgten teilweise an der Luft ($p_{O_2} = 10^{-0,7}$ atm. = const.), zum anderen Teil wurde der Sauerstoffpartialdruck mit der Puffermethode (R.G. Schwab¹⁸⁾) eingestellt.

Hierbei werden 2 oder mehrere kondensierte Phasen verwendet, die im Gleichgewicht mit molekularem Sauerstoff stehen, etwa



Der Gleichgewichtspartialdruck ergibt sich bei $p, T = \text{const.}$ nach

$$\Delta G_T^0 = -RT \ln p_{\text{O}_2}$$

$$p_{\text{O}_2} = \exp. (-\Delta G_T^0/RT)$$

aus der freien Grundreaktionsenthalpie der gewählten heterogenen Reaktion. Mit Hilfe verschiedener Puffer ist es möglich, einen sehr weiten Bereich des Sauerstoffpartialdruckes experimentell zu beherrschen. Wird die Menge der Puffermischung groß im Vergleich zur Probe gewählt, so wird letzterer der Gleichgewichtspartialdruck des Puffers aufgezungen.

Verwendung fanden bei den Versuchen der Fe/FeO und der Ni/NiO-Puffer. Die Sauerstoffpartialdrucke in Abhängigkeit von der Temperatur sind in den Tab. 3 und 4, die thermochem. Daten in Tab. 5 des Anhangs eingetragen.

Die Oxidations- bzw. Reduktionsreaktionen wurden in einem mit Hg - Überdruckventil versehenen gasdichten Pythagorasrohr durchgeführt und zwar nach der Variante, bei der Puffer und Probe an einer Stelle genau bekannter Temperatur in einem längeren Rohrofen plaziert sind. Während des Versuchs wird ein konstanter N_2 - Überdruck aufrecht erhalten, und zwar so, daß das Gasvolumen im Reaktionsraum praktisch konstant bleibt. Der Gleichgewichtspartialdruck des Puffers stellt sich rasch ein.

Bei den Experimenten zeigte es sich, daß eine sehr genaue Analysenmethode zur Bestimmung von Fe^{2+} nötig ist, um die teilweise sehr geringen Konzentrationsänderungen zu erfassen. Als geeignet erwies sich eine modifizierte ceri-

metrische Bestimmung mit $n/20 \text{ Ce}(\text{SO}_4)_2$ nach einem Aufschluß unter Stickstoff.

Ein weiterer, äußerst wichtiger Gesichtspunkt ist die Dauer der Gleichgewichtseinstellung in der Probe. Es konnte festgestellt werden, daß sich bei 1130°C das Gleichgewicht, wenn überhaupt, dann nur sehr langsam einstellt (Größenordnung 1 Woche). Dies gilt sowohl für Reaktionen an Luft als auch bei beliebigen niedrigeren Sauerstoffpartialdrücken. Um die Gleichgewichtseinstellung überhaupt zu bewirken, bzw. in einer sinnvollen Zeit zu bewerkstelligen, ist es erforderlich, die Probe mehrmals während des Versuches fein zu verreiben. Die Gleichgewichtseinstellung erfolgt nämlich zunächst nur in mehr oder weniger breiten Randzonen. Die fortschreitende Reaktion ist nach mehrmaligem Verreiben durch die "homogener" werdende Substanz (Härte, Farbe) meist deutlich zu erkennen.

Aus Gründen der unvollständigen Gleichgewichtseinstellung und der Schwierigkeiten bei der Einstellung des Sauerstoffpartialdruckes sowie aus analytischen Erwägungen muß vielen Fe^{2+} - Analysen (meist ohne Fehlerangabe!) und den daraus folgenden Berechnungen in der Literatur große Skepsis entgegengebracht werden. Kristallographische Verfahren zur Fe^{2+} - Bestimmung in Olivinen können hier nicht verwendet werden. Die Analysenwerte liegen meist zu tief und sind außerdem schlecht reproduzierbar. Die Tabelle 6 enthält die chem. $\text{Fe}(\text{II})$ -Analysenwerte in Gew.% FeO von Olivinen und Basalten bei verschiedenen Temperaturen und Sauerstoffpartialdrücken.

Die Abbildung 4 gibt den $\text{Fe}(\text{II})$ -Gehalt der Olivine umgerechnet als Mol% Fe_2SiO_4 in Abhängigkeit von der Temperatur bei $p_{\text{O}_2} = 0,21 \text{ atm.}$, also an Luft wieder. Jeder eingezeichnete Fehlerbalken beinhaltet die Analysenwerte der untersuchten Olivine von Hirzstein, Gonterskirchen und Kapfenstein bei der entsprechenden Temperatur.

Tabelle 6 Fe(II)-Analysenwerte in Gew.% FeO

a) Versuche an Luft

O l i v i n e

T °C	Hirzstein	Gonterskirchen	Kapfenstein
1030	0,70 ± 0,07	0,82 ± 0,05	0,81 ± 0,05
1130	1,25 ± 0,07	1,17 ± 0,1	1,15 ± 0,12
1230	1,98 ± 0,11	1,95 ± 0,1	2,10 ± 0,18
1330	3,30 ± 0,1	3,15 ± 0,1	3,40 ± 0,1
1430	5,12 ± 0,1	5,12 ± 0,1	5,16 ± 0,05

B a s a l t e

T °C	Hirzstein	Gonterskirchen (Umgebung)	Zinster Berg
1030	0,30 ± 0,05	0,29 ± 0,03	0,30 ± 0,03
1130	0,40 ± 0,05	0,39 ± 0,1	3,30 ± 0,05
1200	1,88 ± 0,02	1,0 ± 0,05	3,30 ± 0,02

b) Versuche bei unterschiedlichen Sauerstoffpartialdrucken

	T in °C	log p _{O₂} in atm	FeO in Gew.%
Basalt	1130	- 0,7	0,40 ± 0,06
Gonterskirchen	1130	- 8,6	9,12 ± 0,15
Basalt	1330	- 0,7	4,43 ± 0,15
Zinster Berg	1330	- 6,4	8,84 ± 0,05
Olivin	1230	- 0,7	1,98 ± 0,11
Hirzstein	1230	- 7,4	8,40 ± 0,1
Olivin	1130	- 8,6	8,80 ± 0,05
Kapfenstein	1330	- 6,4	8,45 ± 0,1

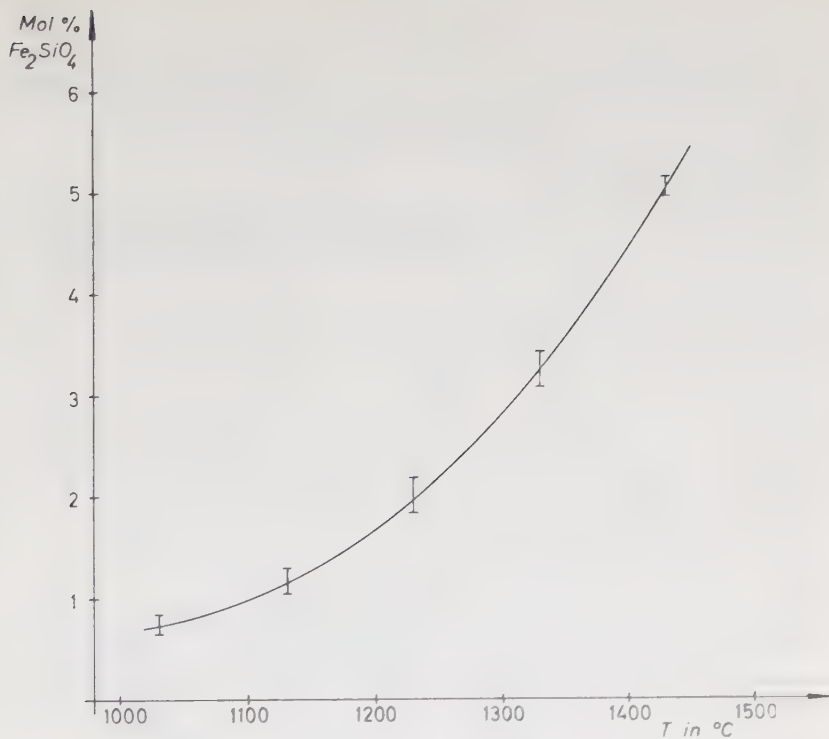


Abb. 4 Die Analysenergebnisse als Mol% Fe_2SiO_4 in Abhängigkeit von der Temperatur.

B. Thermodynamische Behandlung*

Zuerst werden die wesentlich leichter überschaubaren Oxidations-Reaktionen des reinen Fayalits diskutiert. Es gibt folgende Möglichkeiten:

1. Oxidation von zweiwertigem Eisen zu dreiwertigem Eisen innerhalb des Olivingitters, ohne daß es zur Ausscheidung von Erz kommt.
2. Oxidation zu Hämatit neben freiem SiO_2 , das im allgemeinen als Cristobalit vorliegt.
3. Oxidation zu Magnetit ebenfalls neben Cristobalit.

Im Falle 1 können maximal etwa 20 Mol% des Gesamteisens zu dreiwertigem Eisen oxidiert werden. Es ändern sich dabei die Gitterkonstanten, die Optik und die Farbe der entsprechenden Olivine. An einem eisenärmeren Beispiel (Olivin Gonterskirchen 4337) wird diese Farbänderung in Abhängigkeit vom Sauerstoffpartialdruck weiter unten demonstriert. Die im folgenden diskutierten Gleichgewichte Olivin/Erz beziehen sich also immer auf Olivine, die hinsichtlich ihres Gehaltes an dreiwertigem Eisen gesättigt sind. Wenn diese Sättigungsgrenze erreicht ist, kommt es entsprechend dem gewählten Sauerstoffpartialdruck und den p,T - Bedingungen zur Ausscheidung von Hämatit oder Magnetit gemäß der Gleichungen:



Die durchgeführten Berechnungen an Olivinen bis zu einem Fayalitgehalt von 10 Mol%, entsprechend den natürlichen zur

* Theorie der Olivinoxidation in Anlehnung an Th. Ernst, B. Perdikatsis und R.G. Schwab "Oxidationsreaktionen an Olivinen" DFG - Kolloquium "Hochdruck-Mineralogie und -Petrologie" in Köln (13. - 15. 4. 1970).

Untersuchung vorliegenden Olivinen, erfolgten über die Ermittlung der Änderung der Freien Enthalpien ΔG_T^0 gemäß

$$\Delta G_T^0 = \Delta H_T^0 - T \Delta S_T^0$$

analog den Pufferberechnungen aus den Grundreaktionsenthalpien und -entropien, die nach

$$\Delta H_T^0 = \Delta H_{298,15}^0 + \Delta a (T - 298,15) + 1/2 \Delta b \cdot (T^2 - 298,15^2) - \Delta c (T^{-1} - 298,15^{-1})$$

und

$$\Delta S_T^0 = \Delta S_{298,15}^0 + \Delta a (\ln T - \ln 298,15) + \Delta b \cdot (T - 298,15) - 1/2 \Delta c (T^{-2} - 298,15^{-2})$$

$$(C_p = a + bT + cT^{-2})$$

bestimmt wurden. (V.I. Babuškin, G.M. Matveev, O.P. Mědlov-Petrosjan ¹⁹⁾ und S.P. Clark jr. ²⁰⁾ s. Tabelle 5)

Aus Gleichung a) ergibt sich:

$$\Delta G_T^0 = - RT \ln \frac{1}{ol^4 a_{Fe} \cdot p_{O_2}} =$$

$$= 4 RT \ln ol a_{Fe} + RT \ln p_{O_2} ;$$

und

$$\log p_{O_2} = \frac{\Delta G_T^0}{2,303 \cdot R \cdot T} - 4 \log ol a_{Fe}$$

wobei $\frac{\Delta G_T^0}{2,303 \cdot R \cdot T}$ dem bei den thermochem. Berechnungen in Spalte 1 bei der jeweiligen Temperatur ausgedruckten Sauerstoffpartialdruck unter Grundbedingungen entspricht. In den Tabellen 7 und 8 sind nach Gleichung a) und b) für die Aktivitäten 0,01 bis 0,1 die zugehörigen Sauerstoffpartialdrucke im Temperaturbereich von etwa 500 - 1500° C be-

rechnet (s. Anhang). Die Abbildungen 5a, 5b zeigen für das Gleichgewicht Olivin/Hämatit den berechneten Sauerstoffpartialdruck in Abhängigkeit von der Temperatur, die Abb. 6a, 6b für das Gleichgewicht Olivin/Magnetit.

Bei den Experimenten an Luft konnte festgestellt werden, daß bei $1100 \pm 20^\circ \text{C}$ die ausgeschiedene Erzphase ferromagnetisch wird. Diesen Übergang begleitet eine deutliche Farbänderung von violett nach braun.

Beim Vergleich der experimentellen Ergebnisse mit den rechnerisch ermittelten Gleichgewichtskonzentrationen an Fayalit ergibt sich Übereinstimmung bis ca. 1100°C nach Gleichgewicht a), bei dem Hämatit als Erzphase vorliegt. Im Bereiche der ferromagnetischen Erzphase ist eine Übereinstimmung auch nach dem Gleichgewicht b) mit Magnetit als Erzphase nicht gegeben. Die errechnete Gleichgewichtskurve Magnetit/Olivin ist gegenüber den im Experiment festgestellten Fayalitgleichgewichtskonzentrationen zu deutlich höheren Werten verschoben. Etwaige Metasilikatbildung konnte experimentell im Übrigen nicht festgestellt werden, ihre Berücksichtigung würde den Verlauf der Gleichgewichtskurven nur unwesentlich ändern.*

Die Olivinoxidation Mg - reicher Olivine läßt sich also im Hämatitbereich noch nach der Gleichung a) behandeln. Im Gebiet der ferromagnetischen Ausscheidungen muß aber ein anderes thermodynamisches Modell verwendet werden.

Eine recht gute Übereinstimmung mit den experimentell ermittelten Gleichgewichtskonzentrationen und der Temperatur beginnender ferromagnetischer Ausscheidungen ergibt sich bei der Berücksichtigung der Mischkristallbildung von Magnetit

* Bei tiefen Temperaturen erfolgt keine MgSiO_3 - Bildung, bei höheren Temperaturen ist das ΔG° der Metasilikatbildung ≈ 0 !

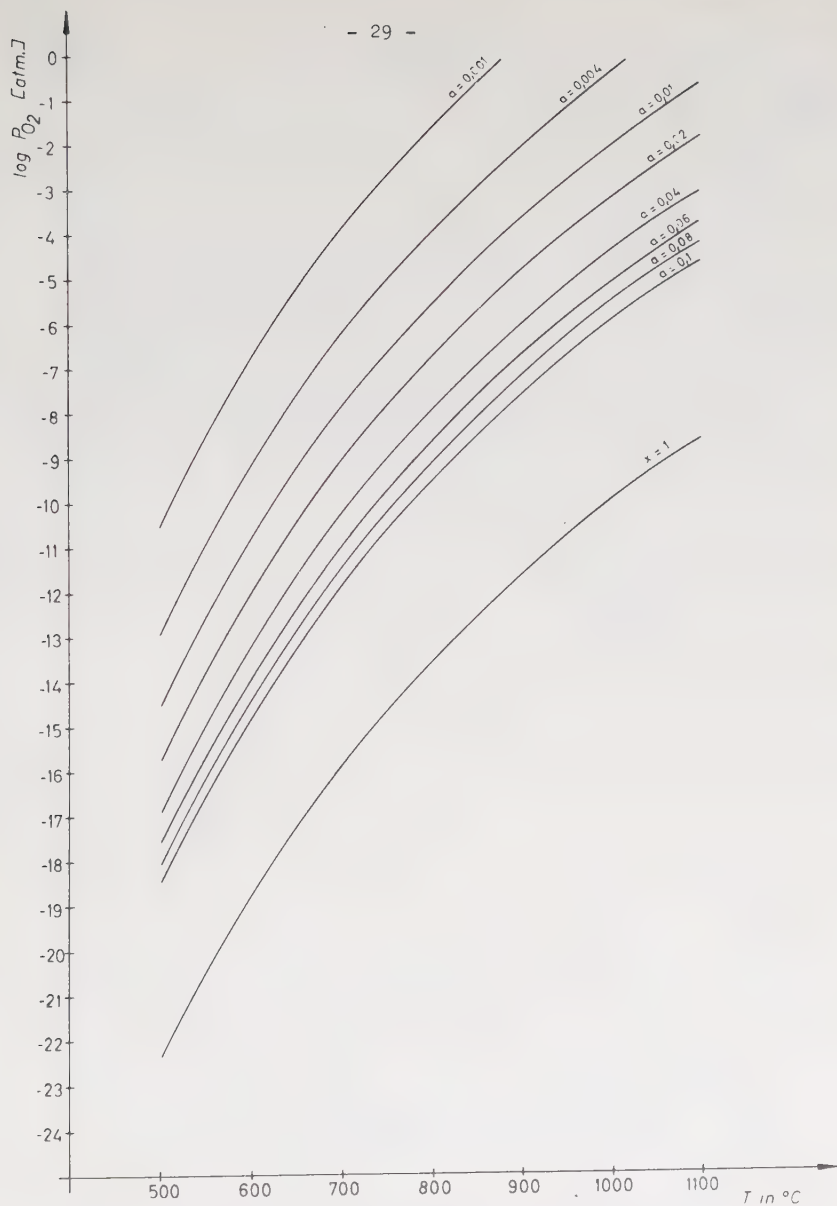


Abb. 5a Abhängigkeit des Sauerstoffpartialdruckes von der Temperatur für das Gleichgewicht Olivin/Hämatit

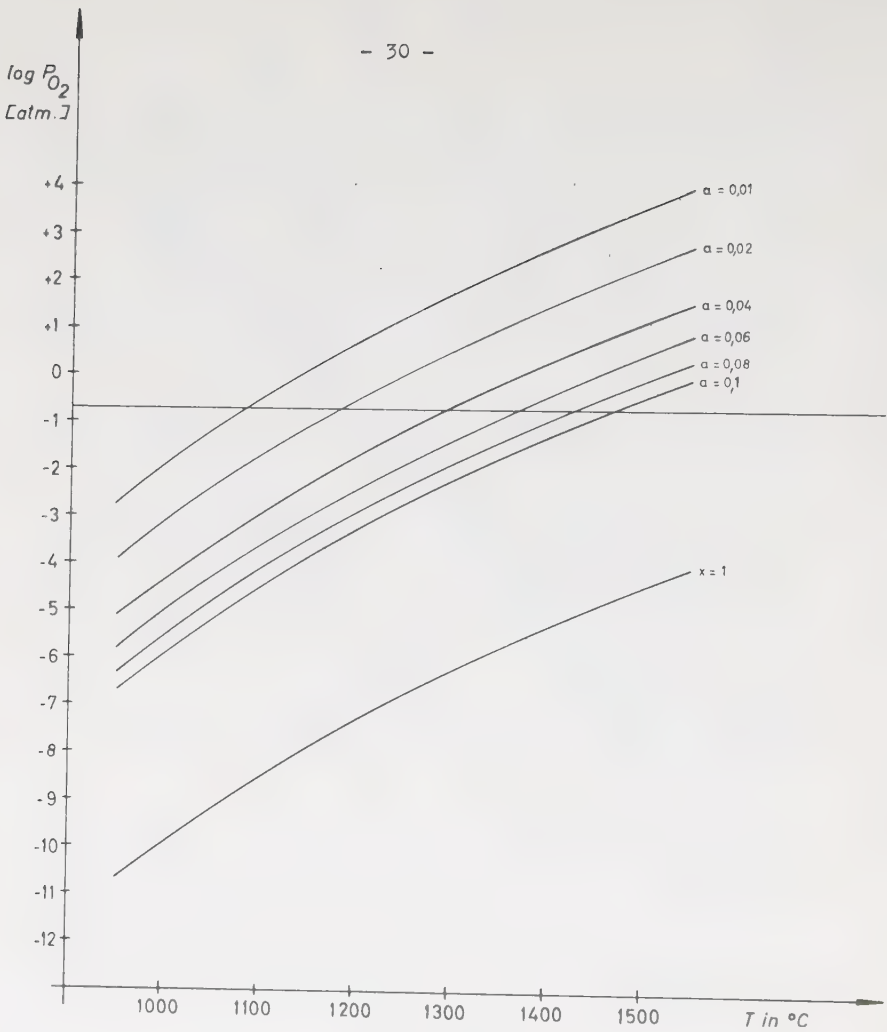


Abb. 5b Abhängigkeit des Sauerstoffpartialdruckes von der Temperatur für das Gleichgewicht Olivin/Hämatit

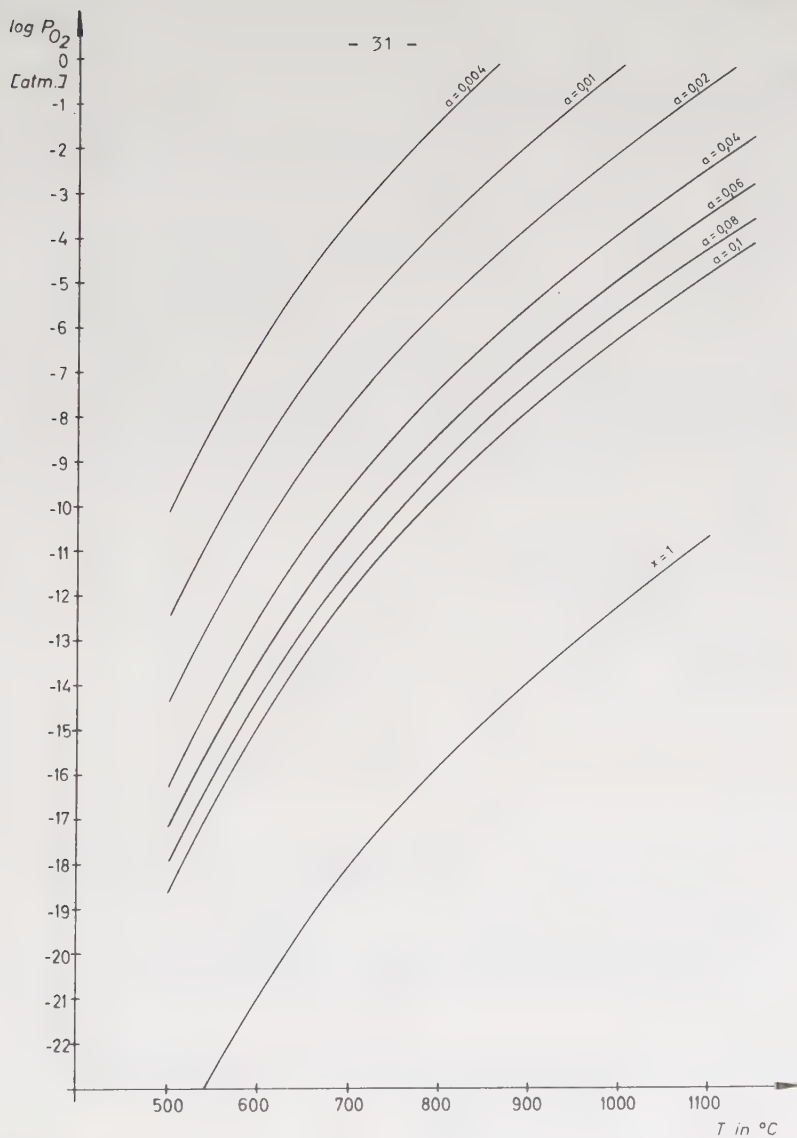


Abb. 6a Abhängigkeit des Sauerstoffpartialdruckes von der Temperatur für das Gleichgewicht Olivin/Magnetit

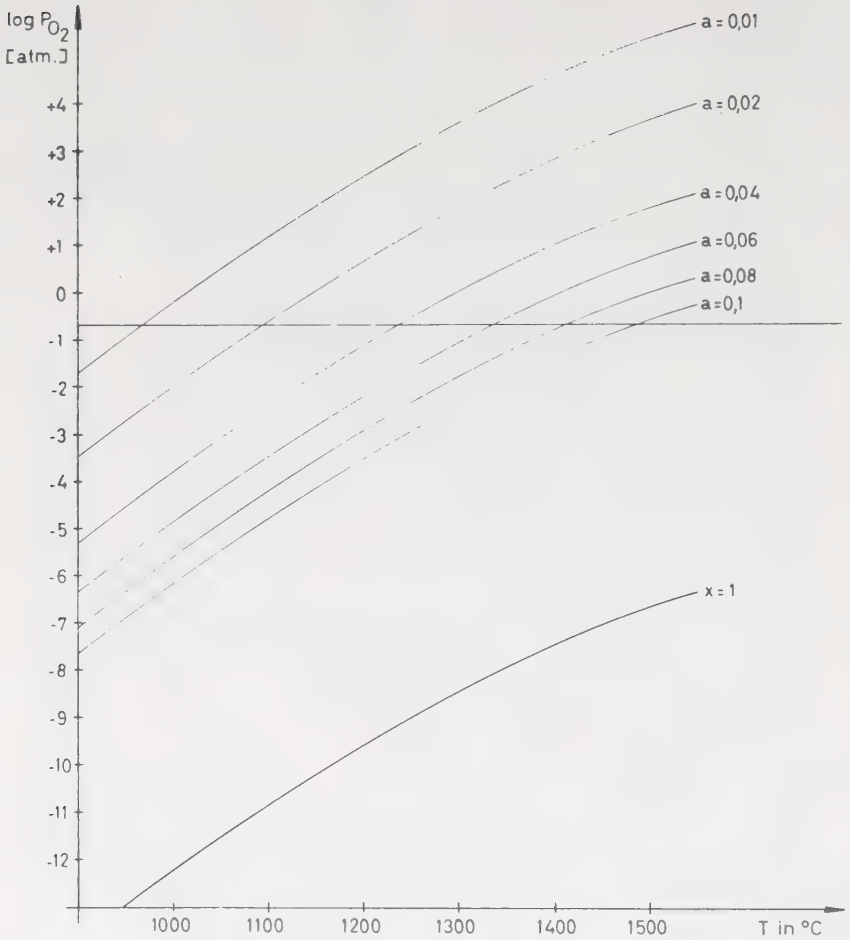


Abb. 6b Abhängigkeit des Sauerstoffpartialdruckes von der Temperatur für das Gleichgewicht Olivin/Magnetit

mit Mg - Ferrit, die folgendem Verteilungsgleichgewicht gehorcht:



Es ergibt sich schließlich folgende formale Summenformel:



Die in Gleichung d) eingesetzten Aktivitäten müssen dem Verteilungsgleichgewicht c) entsprechen. Die Freie Grundreaktionsenthalpie hierfür wird wie folgt erhalten:

$$\begin{aligned} \Delta G_T^0 (d) - \Delta G_T^0 (b) &= \\ &= -4 \mu_{\text{FeSi}_{0,5}\text{O}_2} - 2 \mu_{\text{MgSi}_{0,5}\text{O}_2} - \mu_{\text{O}_2} + 2 \mu_{\text{MgFe}_2\text{O}_4} + \\ &\quad + 3 \mu_{\text{SiO}_2} + 6 \mu_{\text{FeSi}_{0,5}\text{O}_2} + \mu_{\text{O}_2} - 2 \mu_{\text{Fe}_3\text{O}_4} - 3 \mu_{\text{SiO}_2} = \\ &= 2 \mu_{\text{FeSi}_{0,5}\text{O}_2} + 2 \mu_{\text{MgFe}_2\text{O}_4} - 2 \mu_{\text{Fe}_3\text{O}_4} - 2 \mu_{\text{MgSi}_{0,5}\text{O}_2} = \\ &= 2 \Delta G_T^0 (c) \end{aligned}$$

Die Differenz der Änderungen der Freien Enthalpien von Gleichung d) und b) ergibt also die Änderung der Freien Enthalpie der Gleichung c) für den doppelten Formelumsatz.

In der Tabelle 9 (Anhang) sind die ΔG_T^0 - Werte für die drei Gleichungen aufgeführt, ebenso der $\log K$ und $1/K$ für die Gleichung c).

Es gilt dann:

$$\Delta G_T^0 = -R \cdot T \ln K_a = -R \cdot T \ln \frac{ol_{\text{Fe}}^2 \cdot sp_{\text{Mg}}^2}{ol_{\text{Mg}}^2 \cdot sp_{\text{Fe}}^2}$$

und:

$$\frac{sp_{\text{Fe}}^2}{sp_{\text{Mg}}^2} = \frac{1}{K} \cdot \frac{ol_{\text{Fe}}^2}{ol_{\text{Mg}}^2}$$

Diese Gleichung führt zu den gesuchten Verteilungen. Bei vorgegebenen Aktivitätenverhältnissen im Olivin $\frac{ol^a_{Fe}}{ol^a_{Mg}}$ kann man aus den an der Ordinate der Abbildung 7 bei einer bestimmten Temperatur abgelesenen Verhältnissen $\frac{sp^a_{Fe}}{sp^a_{Mg}}$ und bei idealer Behandlung (Aktivität = Molenbruch) aus:

$$sp^a_{Fe} + sp^a_{Mg} = 1$$

die einzelnen Aktivitäten im Spinell berechnen. Die Aktivitäten von Magnesium (sp^a_{Mg}) bzw. Eisen ($1 - sp^a_{Mg}$) sind in der Tabelle 10 (Anhang) in Abhängigkeit von Temperatur und Eisenaktivität im Olivin aufgeführt. Es ist in diesem Zusammenhang zu erwähnen, daß Olivine thermodynamisch im wesentlichen als ideale, feste Lösung behandelt werden können. (K. Schwerdtfeger und A. Muan ²¹), R.H. Nafziger ²²), F.E. Campbell und P. Roeder ²³) sowie R.H. Nafziger und A. Muan ²⁴)).

Für die Gleichung d) wird nun analog Gleichung a) und b) der Sauerstoffpartialdruck errechnet:

$$\log p_{O_2} = \log p_{O_2}^* + 2 \log sp^a_{Mg} - 4 \log ol^a_{Fe} - 2 \log ol^a_{Mg}$$

Tabelle 11 (Anhang) enthält die Sauerstoffpartialdrucke für das Gleichgewicht Olivin/Ferrit. (Für reinen Mg-ferrit $sp^a_{Mg} = 1$)

Setzt man die dem Verteilungsgleichgewicht entsprechenden Mg-ferrit-Aktivitäten im Spinell ein, so ergeben sich die Sauerstoffpartialdrucke gemäß Tabelle 12 (Anhang).

Die Sauerstoffpartialdrucke in Abhängigkeit von Temperatur und Eisenaktivität im Olivin für das Gleichgewicht Olivin/Ferrit zeigen die Abbildungen 8a, 8b, in denen die durchgezogenen Linien dem reinen Mg-ferrit, die gestrichelten den korrigierten Werten entsprechen.

Der Schnittpunkt der Temperaturordinate mit der horizontalen

* Gleichgewichtsdruck der Grundreaktion

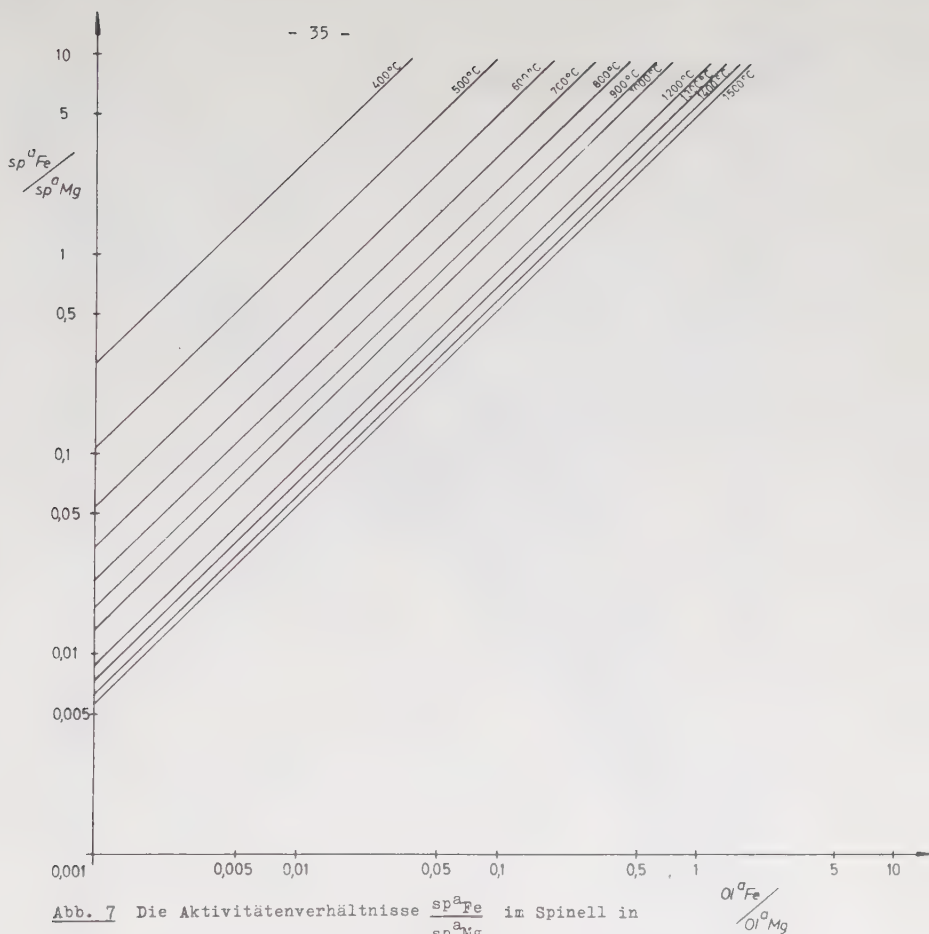


Abb. 7 Die Aktivitätsverhältnisse $\frac{sp^a_{Fe}}{sp^a_{Mg}}$ im Spinell in
Abhängigkeit von den Aktivitätsverhältnissen $\frac{ol^a_{Fe}}{ol^a_{Mg}}$
im Olivin bei verschiedenen Temperaturen.

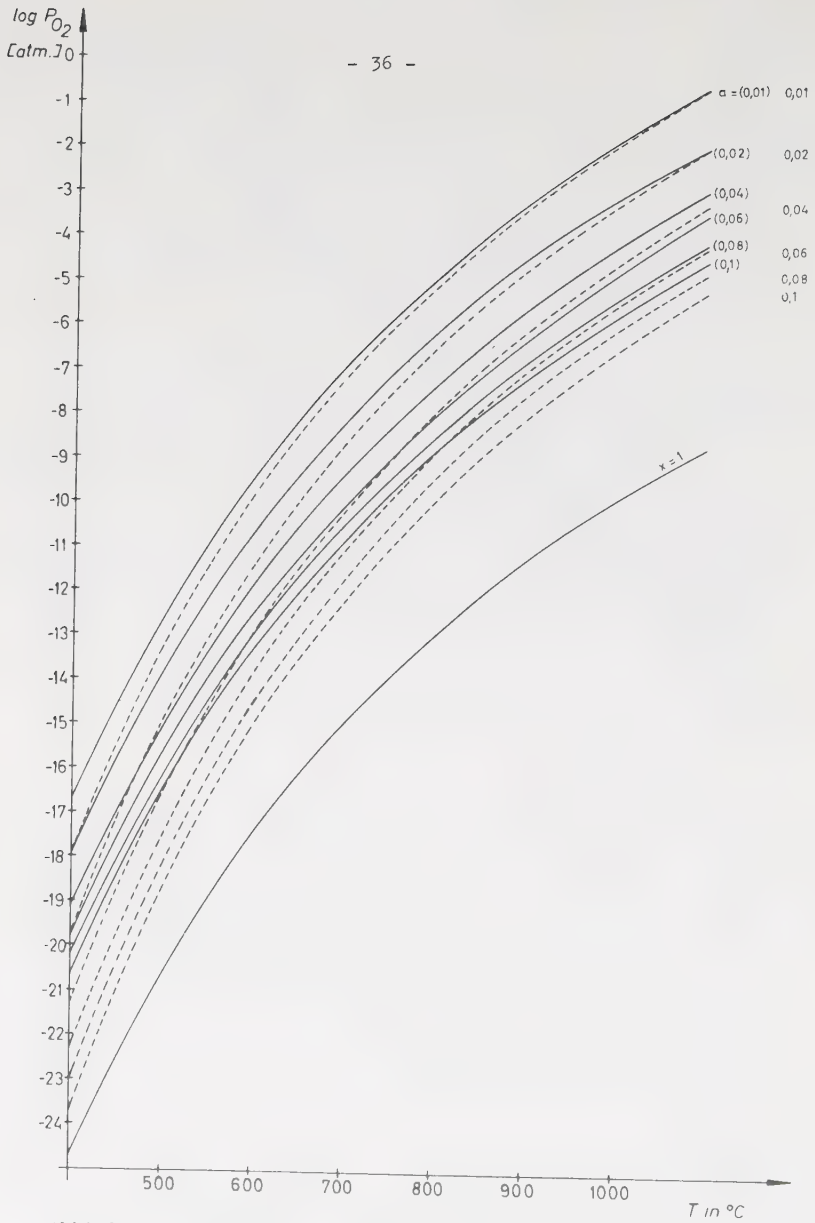


Abb. 8a Die Abhängigkeit des Sauerstoffpartialdruckes von der Temperatur für das Gleichgewicht Olivin/Ferri

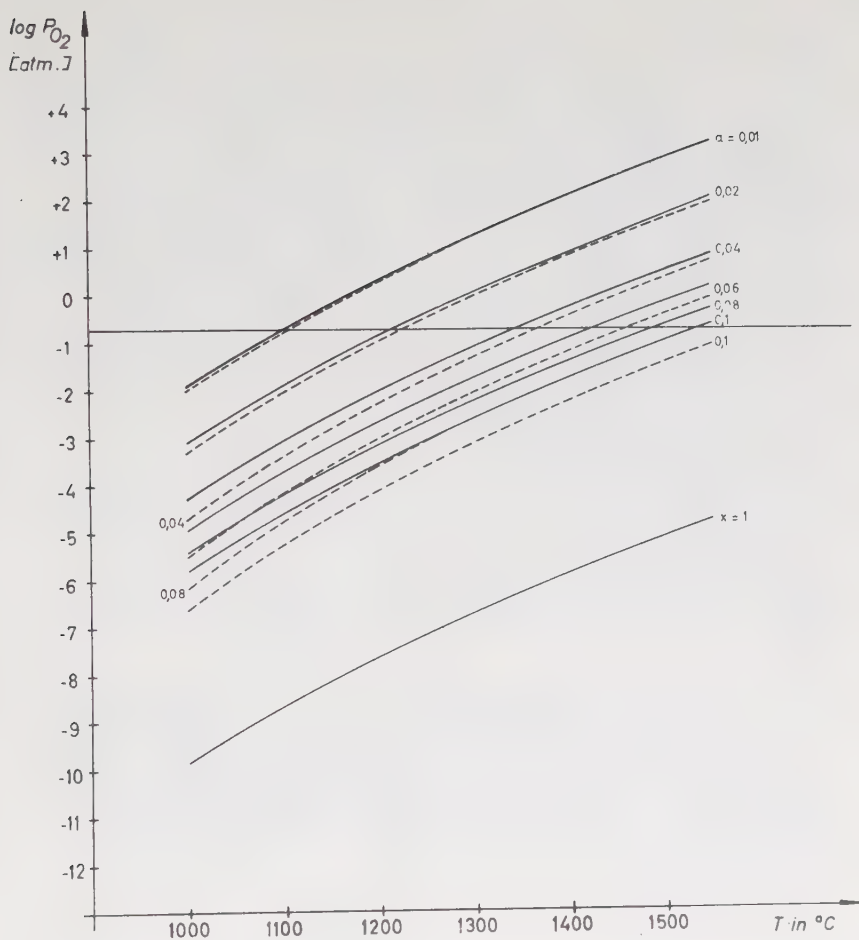


Abb. 8b Die Abhängigkeit des Sauerstoffpartialdruckes von der Temperatur für das Gleichgewicht Olivin/Ferrit (gestrichelt: die korrigierten Werte).

Linie $\log p_{O_2} = -0,7$ (Sauerstoffpartialdruck der Luft) ergibt die der jeweiligen Temperatur entsprechende Aktivität bzw. den Molenbruch des Eisens (Fayalits) im Olivin an Luft. Tragt man diese Molenbrüche (oder Mol%) des Fayalits im Olivin gegen die Temperatur auf, so kann man diese theoretisch berechneten Werte mit den analytisch festgestellten Gleichgewichtskonzentrationen von Fayalit im Olivin gut vergleichen. Die Abbildung 9 zeigt die vorzügliche Übereinstimmung zwischen den berechneten und analysierten Gleichgewichtskonzentrationen. Weiter laßt diese Übereinstimmung der ideal durchgeführten Berechnung mit dem Experiment auch die Folgerung zu, daß die Aktivitäten des Mg-ferrites den Molenbrüchen annähernd gleichgesetzt werden können.

Der eben beschriebene deutliche Übergang Hamatit/Ferrit bei $1100^{\circ} \pm 20^{\circ} \text{ C}$ wird ebenfalls recht gut wiedergegeben. Die bei höheren Temperaturen im Gebiet der ferromagnetischen Erzphase für Magnetit errechneten Gleichgewichtskonzentrationen an Fayalit konnten experimentell nicht bestätigt werden.

Damit ergibt sich zusammenfassend, daß bei der Oxidation der in den Knollen vorliegenden magnesiumreichen Olivine an Luft bis etwa 1100° C Hamatit, darüber ferromagnetischer Mg-ferrit im Gleichgewicht mit Olivin auftritt. Analoges gilt für niedrigere p_{O_2} -Drucke bei entsprechend niedrigeren Temperaturen (siehe Abb. 13).

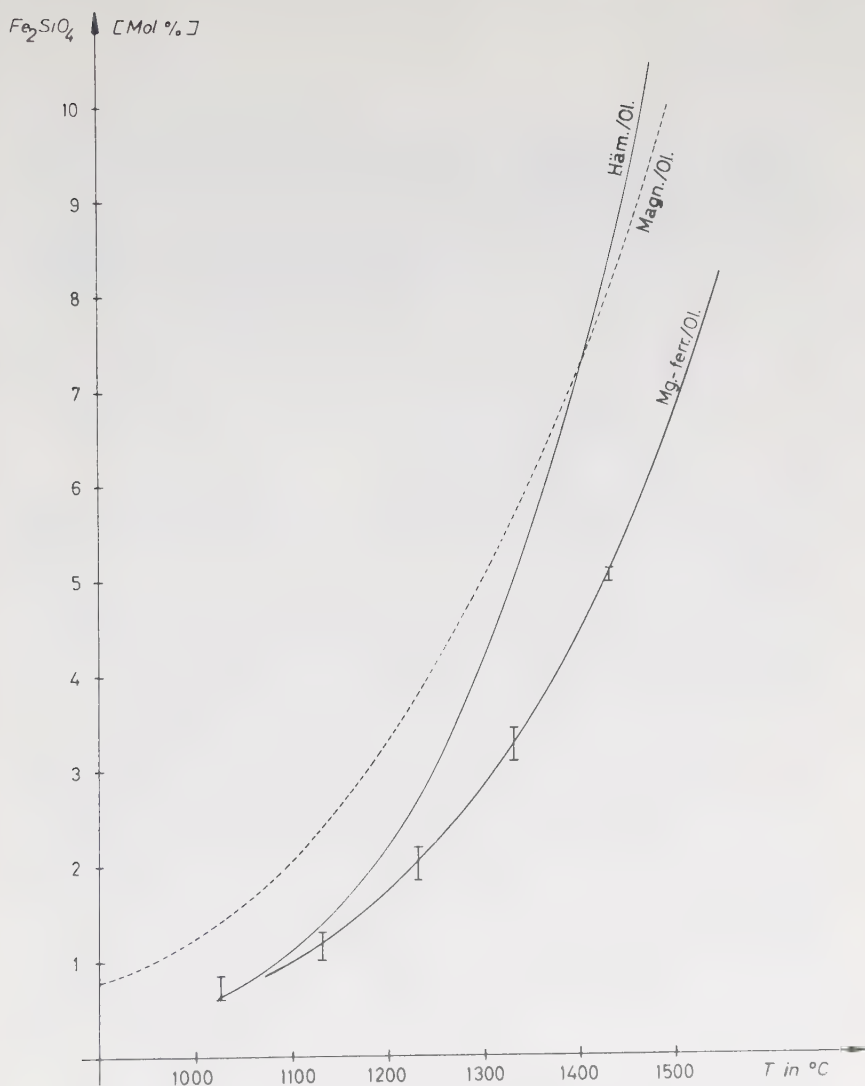


Abb. 9 Die berechneten Gleichgewichtskonzentrationen von Fayalit im Olivin für die Gleichgewichte Olivin/Magnetit, Olivin/Hämatit und Olivin/Ferriit, sowie die analytisch bestimmten Gleichgewichtskonzentrationen.

IV. Diskussion

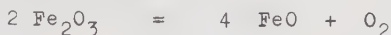
Die Hauptfrage, die auch zu den vorliegenden Untersuchungen Anlaß gab, ist die nach der Entstehung bzw. Herkunft der Olivinknollen. In dieser Arbeit sollen nun die Beziehungen zwischen Basalt, Olivinen und Gaseinschlüssen unter dem gemeinsamen Gesichtspunkt des Sauerstoffpartialdruckes untersucht und damit ein weiterer Diskussionsbeitrag zu diesem petrologischen Problem geliefert werden. Die Fragestellung ist dann folgende: Sind die Knollen Akkumulate des Magmas, die bei der Kristallisation Gase eingeschlossen haben, befinden sich also Basalt, Olivinknollen und Gas im Gleichgewicht? Oder besteht zwar zwischen Olivin und Gasen ein Gleichgewicht, nicht aber mit Basalt, wie es die Fremdmaterialthese fordern würde? Oder herrscht völliges Ungleichgewicht?

Die Frage des Gleichgewichts zwischen Olivin und Basalt soll zuerst behandelt werden. Nach G.C. Kennedy ²⁵⁾ und R.F. Fudali ²⁶⁾ besteht allgemein eine Abhängigkeit des $\text{Fe}^{2+}/\text{Fe}^{3+}$ - Verhältnisses von Temperatur und Sauerstoffpartialdruck, sowohl in Schmelzen als auch in festen Phasen. Die Untersuchung soll nun zeigen, welchen Sauerstoffpartialdrücken die "eingefrorenen" $\text{Fe}^{2+}/\text{Fe}^{3+}$ - Verhältnisse im Basalt und im Olivin tatsächlich entsprechen, ob die Sauerstoffpartialdrucke identisch sind (Gleichgewicht), oder ob Unterschiede auftreten.

Vorausgesetzt sei, daß die in den Olivinen eingeschlossenen Gase durch ihre geringe Menge selbst im Falle des Ungleichgewichts die $\text{Fe}^{2+}/\text{Fe}^{3+}$ - Verhältnisse praktisch nicht beeinflussen können (s. u.) und daß es bei der Erstarrung der basaltischen Magmen kaum zu Wechselwirkungen zwischen Basalt und Olivin gekommen sein kann. Die Analyse zeigte weder merkliche Konzentrations- noch Oxidationsänderungen des Basalts mit der Entfernung von der Knolle (Untersuchung des

die Knolle umgebenden Basalts).

Wie erwähnt, stellt sich also bei der Oxidation bzw. Reduktion von Olivinen und Basalten ein sauerstoffpartialdruck- und temperaturabhängiges $\text{Fe}^{2+}/\text{Fe}^{3+}$ - Verhältnis ein. G.C. Kennedy versuchte als erster an Basalten die Sauerstoffpartialdrucke über die Gleichgewichtskonstanten folgender Modellreaktion zu bestimmen:

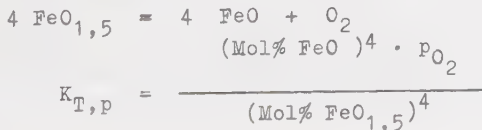


daraus

$$K_{T,p} = \frac{(\text{Mol\% FeO})^4 \cdot p_{\text{O}_2}}{(\text{Mol\% Fe}_2\text{O}_3)^2}$$

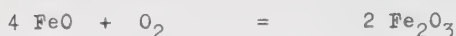
Seine Experimente führte er bei konstantem Sauerstoffpartialdruck (an Luft) und bei verschiedenen Temperaturen zur Bestimmung von K_T durch. Er hatte dann die Möglichkeit, aus den experimentellen Konstanten K_T die Sauerstoffpartialdrucke von Gesteinen zu berechnen und konnte sie relativ (!) miteinander vergleichen. Dabei handelt es sich jedoch um eine Extrapolation, die die tatsächlichen Aktivitätsverhältnisse unberücksichtigt läßt. Die weitere Diskussion des "Kennedy-Modells" erfolgt unten.

Um den Sauerstoffpartialdruck zu erhalten, der dem vorliegenden $\text{Fe}^{2+}/\text{Fe}^{3+}$ - Verhältnis tatsächlich entspricht, änderte R.F. Fudali diesen bei konstanter Temperatur solange, bis sich - völlige Einstellung des Gleichgewichts vorausgesetzt - das Ausgangsverhältnis $\text{Fe}^{2+}/\text{Fe}^{3+}$ des Basalts nicht mehr änderte. Er stellte fest, daß das Kennedy-Modell nicht den tatsächlichen Gegebenheiten entspricht und verwendete deshalb das sog. "Flood-Modell"



Es handelt sich zwar auch hier um einen homogenen Ansatz, aber R.F. Fudali bewies, daß dieses "Flood-Modell" eine sehr gute Näherung ist.

In der vorliegenden Arbeit wurden beide Modelle in der thermodynamischen Terminologie verglichen und angewandt.



$$K_1 = \frac{x_{\text{FeO}_{1,5}}^4}{x_{\text{FeO}}^4 \cdot p_{\text{O}_2}} \quad \text{und} \quad K_2 = \frac{x_{\text{Fe}_2\text{O}_3}^2}{x_{\text{FeO}}^4 \cdot p_{\text{O}_2}}$$

Die Gleichgewichtskonstanten K_1 und K_2 entsprechen den Kehrwerten derer von G.C. Kennedy und R.F. Fudali, K_2 unterscheidet sich außerdem durch Verwendung der Molbruchbrüche um den Faktor 10^4

$$K_2 = 10^4 \cdot K_k^{-1}$$

Aus K_1 erhält man durch Logarithmieren:

$$\log x_{\text{FeO}}/x_{\text{FeO}_{1,5}} = -1/4 \log p_{\text{O}_2} - 1/4 \log K_1$$

Beim Auftragen von $\log x_{\text{FeO}}/x_{\text{FeO}_{1,5}}$ gegen $\log p_{\text{O}_2}$ sollte eine Gerade mit der Steigung $-1/4$ resultieren. R.F. Fudali prüfte dieses bei 1200°C nach durch die Bestimmung des $\text{Fe}^{2+}/\text{Fe}^{3+}$ - Verhältnisses bei verschiedenen Sauerstoffpartialdrücken. Er fand zwar in allen Fällen Gerade, die aber bei verschiedenen Gesteinsproben Steigungen von $-0,27$ bis $-0,16$ mit einer Häufung bei $-0,20$ zeigten. Es ergibt sich also für die formale Gleichung eine Abweichung vom idealen Verhalten, weil ja nur K_a konstant bleibt aber K_x bestimmt wird. Es genügen aber um die Gerade festzulegen 2 Punkte, wovon mindestens einer der größeren Genauigkeit wegen dem zu extrapolierenden Punkt möglichst nahe gelegen

sein soll.

Die Abbildung 10 zeigt in der angegebenen Auftragung das reale Verhalten für Olivine und Basalte (Die gestrichelte Gerade hat die ideale Steigung von $-1/4$). Basalte und Olivine verhalten sich bis 1130°C nahezu ideal bezüglich der der Modellreaktion zugrunde liegenden Aktivitäten (homogene Behandlung!). Für die Olivine werden die Geraden mit zunehmender Temperatur immer flacher (bei 1330°C Steigung etwa $-0,19$), während Basalt bei 1330°C allerdings als Schmelze eine sehr flache Gerade mit der Steigung von ungefähr $-0,12$ zeigt.

Für alle Versuche ist die tatsächliche Einstellung des Gleichgewichts notwendig. Ob R.F. Fudali mit den verschiedenen Gasmischungen aus CO_2 und H_2 , mit denen er die Sauerstoffpartialdrucke vorgibt, wirklich ein Gleichgewicht erreicht, ist fraglich. Die Abhängigkeit der Molekülgeschwindigkeiten vom Molekulargewicht ist ja auch mit die Ursache dafür, daß leichte Gase durch enge Öffnungen schneller ausströmen und durch poröse Körper schneller diffundieren (Gastrennung, Isotopenanreicherungen usw.). Bei derart unterschiedlichen Gasen tritt bei 1200°C nach der kinetischen Gastheorie ein Geschwindigkeitsunterschied von nahezu Faktor 5 auf (H_2 bei 1200°C : $4,3 \cdot 10^3$ m/sec). Es ist hier an Proben bzw. einzelnen Kristallkörnern eine Gastrennung und damit ein Sauerstoffpartialdruckgefälle von außen nach innen wohl kaum auszuschließen.

Zuerst wurden nun für Olivine und Basalte die formalen Gleichgewichtskonstanten K_1 und K_2 ideal berechnet (Tabelle 13 Anhang). Durch ideale Extrapolation wurden die Sauerstoffpartialdrucke nach K_1 und K_2 bei den jeweiligen Temperaturen für die $\text{Fe}^{2+}/\text{Fe}^{3+}$ - Verhältnisse der Ausgangsolivine und -basalte bestimmt (Tabelle 14 und 15 im Anhang). Es zeigt sich auch hier, daß das "Kennedy-Modell" den realen Verhältnissen keineswegs entspricht. Die Sauerstoffpartialdrucke

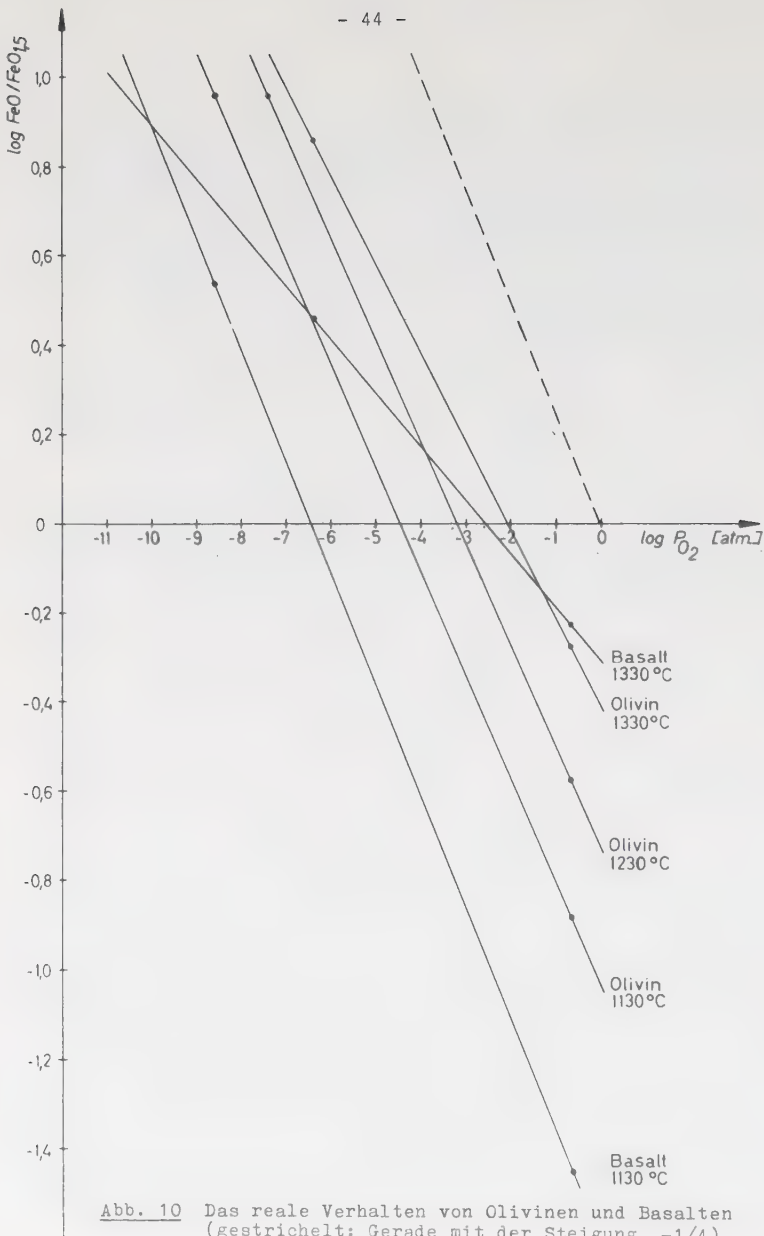


Abb. 10 Das reale Verhalten von Olivinen und Basalten
(gestrichelt: Gerade mit der Steigung $-1/4$)

sind etwa 2 Zehnerpotenzen zu höheren Werten verschoben, wie auch schon R.F. Fudali feststellte. Eine derartige Reaktion, bei der die Eisenteilchen paarweise reagieren, ist ohnehin unwahrscheinlich.

In der Abbildung 11 (Anhang) sind die Sauerstoffpartialdrucke für Basalte und Olivine (nach K_1) eingetragen. Es soll hier einmal der Verlauf der Kurven bei idealer Behandlung und außerdem die relativ geringen Schwankungen innerhalb der einzelnen Olivine und Basalte demonstriert werden. Die Fehlerbalken enthalten jeweils die berechneten Werte für sämtliche untersuchten Proben.

Die Abbildung 12 zeigt nun die tatsächlichen Sauerstoffpartialdrucke der Olivine und Basalte in Abhängigkeit von der Temperatur. Sie sind aus der graphischen Darstellung 10 leicht abzulesen, und zwar als Abszissenwerte der Schnittpunkte von den $\text{Fe}^{2+}/\text{Fe}^{3+}$ - Ausgangsverhältnissen mit den entsprechenden, experimentell bestimmten Geraden.

Die folgende Tabelle 16 enthält diese Sauerstoffpartialdrucke neben den entsprechenden Gleichgewichtskonstanten (K_1) und Freien Reaktionsenthalpien bei verschiedenen Temperaturen für Basalte und Olivine.

	T in °C	- log p_{O_2} in atm	K_1	$-\Delta G_T^0 = RT \ln K_1$ in Kcal
Basalt	1030	8,1	$1,0 \cdot 10^7$	42
Basalt	1130	7,3	$3,3 \cdot 10^6$	42
Basalt	1330	5,3	$1,1 \cdot 10^4$	30
Olivin	1030	9,0	$8,0 \cdot 10^4$	30
Olivin	1130	8,7	$6,8 \cdot 10^4$	30
Olivin	1230	7,6	$4,0 \cdot 10^3$	25
Olivin	1330	7,0	$1,3 \cdot 10^3$	23

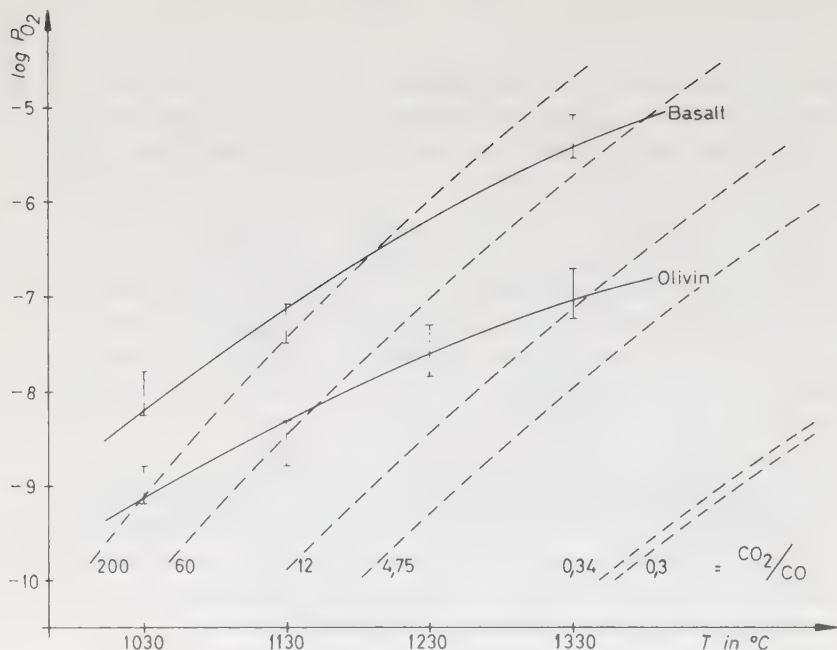


Abb. 12 Die Sauerstoffpartialdrucke der Olivine und Basalte in Abhängigkeit von der Temperatur. (Die den verschiedenen CO_2/CO - Verhältnissen entsprechenden Sauerstoffpartialdrucke sind gestrichelt eingetragen).

Aus der Abbildung 12 wird deutlich, daß im Temperaturbereich der basaltischen Magmen die Olivine einem niedrigeren Sauerstoffpartialdruck entsprechen. Wären die Olivine Kristallisate des Basalts z.B. in einer Magmenkammer einige km unter der Erdoberfläche, so müßte der Oxidationsgrad, also das Fe^{3+}/Fe^{2+} -Verhältnis höher liegen.

Die Druckabhängigkeit der Sauerstoffpartialdrucke ist gegeben durch die Volumenverhältnisse Fe^{2+}/Fe^{3+} im Basalt und die Volumenverhältnisse Fe^{2+}/Fe^{3+} im Olivin. Sind beide

gleich, so ergibt sich kein Druckeinfluß. Es kann angenommen werden, daß die Verhältnisse nicht sehr voneinander verschieden sind, wenngleich exakte Daten hierüber noch nicht zur Verfügung stehen. Eine grobe Abschätzung ergibt, daß eine Angleichung der Sauerstoffpartialdrucke unterhalb 20 Kb nicht zu erwarten sein sollte.

Diese Ergebnisse erhärten die Auffassung, daß die Olivin - knollen als Fremdkörper im Basalt zu betrachten sind. Den gleichen Schluß kann man aus den erstaunlich homogenen Gehalten an verschiedenen Spurenelementen der regional so verschiedenen Olivinvorkommen ziehen, die mit Atomabsorption (Co, Ni, Ag, Cu) und Pulse - Polarographie (Cu, Bi, Pb, Cd) bestimmt wurden.

Tabelle 17 Spurenelementgehalte der Olivine in ppm

	Hirzstein	Kapfenstein	Gonterskirchen
Co	105	103	92
Ni	2320	2130	2650
Ag	2,5	2,5	1,5
Cu	6	9	6
Bi	}	< 0,01 ppm	
Pb			
Cd			

In diesem Zusammenhang sei darauf hingewiesen, daß die Farbe der Olivine nicht vom Gehalt an Spurenelementen abhängt.

D. Schütz ²⁷⁾ führte die gelb bis gelbbraun gefärbten Olivine im Gegensatz zu den schwach grün gefärbten auf eine andere Generation mit höherem Cr_2O_3 - und niedrigerem Ni - Gehalt zurück. Die untersuchte Olivinknolle 4337 von Gonterskirchen enthielt diese gelbbraunen Kristalle, die Knolle 4336 aus dem gleichen Vorkommen enthielt diese nicht. Im Gesamteisengehalt stimmten beide fast überein, während

der Fe^{3+} - Gehalt fast 15 bzw. 11 % des Gesamteisengehaltes betrug. Nach dem $\text{Fe}^{2+}/\text{Fe}^{3+}$ - Verhältnis würde den Fe^{3+} - reicheren Olivinen bei 1330°C ein Sauerstoffpartialdruck von ca. 10^{-8} atm. entsprechen. Diese gelben Olivine wurden 48 Stunden lang bei 1330°C und einem Sauerstoffpartialdruck von $5 \cdot 10^{-11}$ atm. (Puffer Fe/FeO) im Ofen belassen. Die so behandelten Olivine waren nach dem Versuch hellgrün. Nach der experimentell bestimmten Kurve für das reale Verhalten der Olivine bei 1330°C ergibt sich für sie ein $\text{Fe}^{2+}/\text{Fe}^{3+}$ - Verhältnis von ungefähr 40, entsprechend einem Fe^{3+} -Gehalt von 2,5 % des Gesamteisens. Damit ist bewiesen, daß die Färbung des Olivins vom $\text{Fe}^{2+}/\text{Fe}^{3+}$ - Verhältnis und damit vom Sauerstoffpartialdruck und nicht von sich ändernden Spurenelementgehalten abhängt. Die Abbildung 13 veranschaulicht diese Senkung des Sauerstoffpartialdruckes innerhalb des Olivin-Stabilitätsfeldes. Die Frage, warum die Olivine in einzelnen Knollen, oder manchmal sogar einzelne Olivinkristalle in "grünen" Knollen gelb bis gelbbraune Färbung, also zumindest geringfügig höheren Oxidationsgrad aufweisen, wurde nicht untersucht. Es könnten Oxidationsvorgänge während der Eruption oder beim Abkühlen eine Rolle gespielt haben.

Die Frage nach dem Gleichgewicht zwischen Olivin und den eingeschlossenen Gasen soll nun zur Diskussion gestellt werden. Die massenspektrometrischen Untersuchungen ergaben ein wahrscheinlichstes CO_2/CO - Verhältnis von etwa 60 bis 200 für die bei Raumtemperatur in den Olivinen eingeschlossenen Gase. Dieses bei Raumtemperatur gefundene Gasverhältnis trifft aber mit Sicherheit bei der Temperatur der basaltischen Schmelzen nicht zu, so daß aus diesem Ergebnis keine endgültigen Schlüsse gezogen werden können. Es gilt jetzt zu untersuchen, in welcher Weise sich das Gleichgewicht verschoben haben könnte. Die Temperaturabhängigkeit der Gleichgewichtskonstanten für die Bildungsreaktion



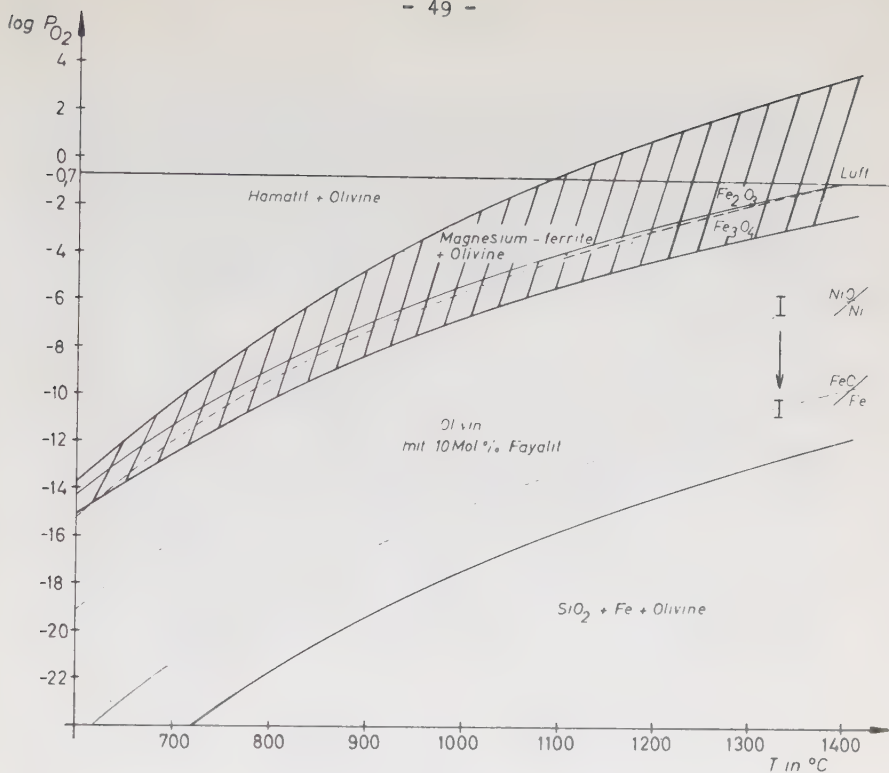


Abb. 13 Reduktion von Olivinkristallen (Knolle 4337 von Gonterskirchen) bei $1330^{\circ}C$ innerhalb des Olivin-Stabilitätsfeldes. (Abbildung nach Th. Ernst, B. Perdikatsis und R.G. Schwab).

ist bekannt (E. Schmidt ²⁸⁾) und ist in Abbildung 14 im Anhang aufgetragen. Damit ist auch $p_{O_2} = f(T)$ gegeben, gemäß (für das Gleichgewicht!)

$$\frac{p_{CO_2}}{p_{CO}} = \frac{K_p}{p_{O_2}^{1/2}} .$$

Die tatsächlichen Sauerstoffpartialdrucke werden aber durch folgende, schwer erfaßbare Parameter beeinflusst: Abkühlungsgeschwindigkeit, Druckänderung, Geschwindigkeit der Redoxreaktionen von der Blasenwand ins Innere des Olivinkristalls, Diffusionsprozesse usw. Die Reaktionskinetik spielt also zumindest bis zu der Temperatur, bei der die Redoxreaktionen im Olivin zum Stillstand kommen ($500 - 600^{\circ}\text{C}$), eine wichtige Rolle.

Es ist also bestenfalls eine halbquantitative Abschätzung der Verhältnisänderungen möglich. Nimmt man für den in Betracht kommenden Temperaturbereich der basaltischen Magmen einmal Gleichgewicht zwischen Olivin und den eingeschlossenen Gasen bei 1 atm. an, so ergeben sich für Temperaturen von $1130 - 1330^{\circ}\text{C}$ und einem ungefähren Sauerstoffpartialdruck von 10^{-9} atm. CO_2/CO - Verhältnisse von etwa 70 bis 20. Die Verhältnisse verschieben sich jedoch mit steigendem Druck zu höheren CO_2 - Anteilen. Für 1 atm. ist dies aus Abbildung 12 zu entnehmen, in der die Sauerstoffpartialdrucke für die gemessenen und extrapolierten CO_2/CO - Verhältnisse in Abhängigkeit von der Temperatur nach der folgenden Tabelle gestrichelt eingetragen sind.

Tabelle 18 Sauerstoffpartialdrucke, die den extrapolierten und den gemessenen CO_2/CO - Verhältnissen bei verschiedenen Temperaturen entsprechen.

T $^{\circ}\text{C}$	2 log K_p	- log p_{O_2} in atm. für CO_2/CO					
		200	60	12	4,75	0,34	0,3
830	17,8	13,2	14,25	15,65	16,45	18,75	18,85
930	15,8	11,0	12,05	13,45	14,25	16,55	16,65
1030	13,7	9,1	10,15	11,55	12,35	14,65	14,75
1130	12,0	7,4	8,45	9,85	10,65	12,95	13,05
1230	10,6	6,0	7,05	8,45	9,25	11,55	11,65
1330	9,3	4,7	5,75	7,15	7,95	10,25	10,35
1430	8,1	3,5	4,55	5,95	6,75	9,05	9,15

Bei der Abkühlung des Olivins ist nun eine Verschiebung des Gasverhältnisses zugunsten von CO_2 leicht möglich, denn der die Blase umgebende Olivin wirkt als Puffer und hält den eingestellten Sauerstoffpartialdruck zumindest am Anfang aufrecht. Das Ansteigen des Gasverhältnisses um den Faktor 2 - 3 zu höheren CO_2 - Werten stünde dann gut im Einklang mit den experimentell ermittelten Werten.

Die damit verbundene Änderung des $\text{Fe}^{2+}/\text{Fe}^{3+}$ - Verhältnisses hat aber wegen der geringen Gasmengen keinen Einfluß auf den Oxidationsgrad des gesamten Olivins.

Der Vorgang der Vergrößerung des CO_2 - Wertes wäre also durch einen in der Richtung umgekehrten, in der Größenordnung ähnlichen Effekt wie beim Mahlen der Proben im Stahlmörser zu denken. Ein ursprüngliches Gleichgewicht zwischen Olivin und eingeschlossenen Gasen ist deshalb durchaus möglich. Das ursprünglich bei der Temperatur der basaltischen Schmelze vorliegende Gasverhältnis sollte dann in der Größenordnung $\text{CO}_2/\text{CO} = 20$ bis 70 liegen. Unter der Annahme eines derartigen Gleichgewichts kann man dann aus dem Gasverhältnis im abgekühlten Olivin (CO_2/CO etwa 60 - 200) schließen, daß eine Gleichgewichtsverschiebung beim Abkühlen durch Reaktion mit der Blasenwand bis höchstens 1000°C herunter stattfindet. Das Boudouard - Gleichgewicht braucht in diesem Zusammenhang nicht diskutiert werden, denn nach R.F. Mueller ²⁹⁾ müßte das CO/CO_2 - Verhältnis in einem Olivin mit 10 Mol% Fe^{2+} bei 1100°C ungefähr 10^3 betragen. Außerdem müßte Graphit und γ -Eisen im Gleichgewicht vorliegen.

Bei Vergleichen der Analysen vulkanischer Exhalationen (A.J. Ellis ¹⁶⁾ und E.F. Heald, J.J. Naughton und I.L. Barnes ¹⁵⁾) mit den gefundenen Gasen in den Olivinen stellen sich sehr große Diskrepanzen heraus. Wie auch M. Chemla, R. Brousse, J.C. Touray und C. Causse festgestellt haben, fehlen die Gase der vulkanischen Exhalationen (H_2 , HF , H_2S , HCl , SO_2) fast völlig, wenn man von Gasen aus den Elementen

Wasserstoff, Sauerstoff und Kohlenstoff absieht. Die relativ großen Stickstoff- und Schwefeldioxidgehalte der vulkanischen Gase, sind praktisch nicht vorhanden, ebensowenig andere Gase aus den Elementen Stickstoff, Schwefel und Chlor. Einige Spuren deuten auf eventuelle Adsorptions- bzw. Diffusionsvorgänge hin; auch die nach E. Roedder wenig gefüllten sekundären Einschlüsse die evtl. auf die Bildung von Poren oder Mikrorissen, die wieder vernarbt sind, zurückgeführt werden können, sind möglicherweise dafür verantwortlich.

Wasser, das bei den vulkanischen Gasen meist 60 - 90 % ausmacht, ist in den Olivinen zwar ebenfalls vorhanden, jedoch nicht als Hauptbestandteil. Es besteht die große Wahrscheinlichkeit, daß, im Gegensatz zu den Thesen von K.H. Wedepohl ³⁰⁾ und M. Chemla, R. Brousse, J.C. Touray und C. Causse, CO_2 und H_2O (und die im Gleichgewicht befindlichen Verbindungen aus H, O und C) die primären, fluiden Phasen darstellen.

Ein spekulatives Modell, welches das Ungleichgewicht Basalt - Olivin, das Gleichgewicht Olivin - eingeschlossenes Gas und die Homogenität der Knollensubstanz umfaßt, wäre die Annahme eines ziemlich einheitlichen Materials des oberen Erdmantels, das H_2O und CO_2 in irgendeiner Form gelöst enthielte. Eine Möglichkeit für diese "Lösung" würde z. B. die Bildung von Orthokarbonat CO_4^{4-} (A. Neuhaus ³¹⁾) oder von Tetrahydroxokomplexen $\text{H}_4\text{O}_4^{4-}$ darstellen, die zur Ladungskompensierung an die Stelle des SiO_4^{4-} treten könnten (C.P. Sclar ³²⁾). Bei einer plötzlichen Druckentlastung kann man sich eine Phasenumwandlung unter Volumenvergrößerung, also einen plötzlichen Zerfall der instabil gewordenen Kristallgitter gleichsam als eine Explosion vorstellen, die einzelne Stücke losgelöst hat, welche von den basaltischen Magmen aufgenommen werden. Beim weiteren Transport nach

oben träte weitere Entmischung zwischen CO_2 und fester Phase mit abnehmendem Druck ein.

Zusammenfassend deuten die Ergebnisse darauf hin, daß es sich bei den Olivinknollen um Bruchstücke des Erdmantels handelt. Der Einfluß sehr hoher Drucke auf Gasverhältnisse, Sauerstoffpartialdrucke, Phasen usw. macht jedoch weitere Untersuchungen erforderlich.

V. Untersuchungsmethoden

1.) Naßchemische Methoden

Der Gesamteisengehalt der Olivine und Basalte, sowie der Calciumgehalt der Gesamtknollen wurden manganometrisch bestimmt. Die Analyse von Fe^{2+} wurde nach einer modifizierten cerimetrischen Bestimmung mit 0,05 m $\text{Ce}(\text{SO}_4)_2$ - Lösung durchgeführt (R.G. Schwab³³⁾).

2.) Massenspektrometrische Untersuchung

Die Messungen wurden mit dem Massenspektrometer des Instituts für Organische Chemie der Universität Erlangen - Nürnberg Typ CH 4, Fa. Atlas MAT durchgeführt. In einem an das Gerät angeschlossenen Hochvakuum - Stahlmörser erfolgten auf je 5 g Olivinkristalle 15 Schläge in möglichst geringem zeitlichen Abstand. Das weitere Meßprinzip ist im Text beschrieben.

3.) Spurenelementbestimmung mit Atomabsorption

Nach einem HF/HClO_4 Aufschluß (Einwaage 1 g) wurden die Spurenelemente Co, Ni, Ag und Cu direkt aus 100 ml. etwa 0,4 n HClO_4 - Lösung mit einem Zeiss - Flammenspektralphotometer (Monochromator M4Q III, Propangas) in Absorption gemessen (Zusätze: Kobaltmessung 70 % Isopropanol, Silberbestimmung 6 % n - Butanol). Der Fehler beträgt etwa $\pm 10 \%$, für Ni maximal $\pm 5 \%$.

4.) Spurenelementbestimmung mit derivativer Pulse - Polarographie

Die Bestimmung der Spurenelemente Cu, Cd, Pb und Bi erfolgte mit dem Pulse - Polarographen Typ Mark II A. 1700, Fa.

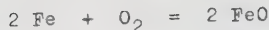
Southern Analytical Instruments Ltd. derivativ nach Voran-
reicherung durch selektive Verdampfung im Wasserstoffstrom.
(W. Wahler ³⁴⁾).

5.) Thermochemische Berechnungen

Die thermochemischen Berechnungen wurden mittels Computer
mit einem ALGOL - Programm nach B. Perdikatsis ³⁵⁾ durch-
geführt.

VI. Anhang

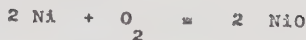
Tabelle 3 Gleichgewicht:



LÖS P _{O2}	TEMPERATUR	UGT	UNT	UST
-.412737337 ₂	300	-.10821051 ₂	-.12662067 ₆	-.32144951 ₃
-.392550079 ₂	325	-.10740820 ₂	-.12657121 ₂	-.32055164 ₂
-.373791059 ₂	350	-.10660316 ₆	-.12651716 ₆	-.31959365 ₁
-.35607069 ₅	375	-.10581000 ₆	-.12647760 ₉	-.31872137 ₁
-.34102737 ₅	400	-.10501365 ₆	-.12643460 ₉	-.31783914 ₂
-.32632319 ₅	425	-.10421574 ₆	-.12640215 ₉	-.31721051 ₂
-.31267912 ₀	450	-.10342415 ₇	-.12637704 ₃	-.31646315 ₀
-.29937227 ₉	475	-.10263113 ₆	-.12635752 ₉	-.31571112 ₃
-.28783230 ₂	500	-.10183731 ₃	-.12634697 ₂	-.31505910 ₂
-.27671131 ₂	525	-.10104576 ₂	-.12634243 ₇	-.31430074 ₂
-.26623022 ₁	550	-.10025327 ₆	-.12634197 ₆	-.31370330 ₅
-.25736812 ₃	575	-.99166532 ₅	-.12635463 ₃	-.31314742 ₀
-.24810121 ₇	600	-.98466713 ₄	-.12637145 ₂	-.31273423 ₃
-.23820308 ₂	625	-.97737356 ₅	-.12639519 ₆	-.31241372 ₁
-.22937077 ₀	650	-.97079307 ₅	-.12642671 ₃	-.31195675 ₂
-.22197506 ₁	675	-.96281914 ₈	-.12646522 ₁	-.31163321 ₂
-.21442879 ₂	700	-.95487117 ₅	-.12651101 ₃	-.31133448 ₂
-.20730273 ₀	725	-.94689639 ₄	-.12656111 ₅	-.31103352 ₁
-.20055772 ₁	750	-.93900447 ₅	-.12662454 ₇	-.31078145 ₉
-.19379690 ₂	760	-.93570463 ₃	-.12662451 ₇	-.31099814 ₅
-.19103673 ₁	785	-.92769590 ₅	-.12670078 ₅	-.31071072 ₆
-.18759319 ₈	810	-.91969091 ₅	-.12677504 ₃	-.31041052 ₃
-.18401905 ₂	835	-.91182597 ₅	-.12684734 ₄	-.31020615 ₀
-.17942661 ₇	860	-.90356643 ₂	-.12691767 ₉	-.31002235 ₂
-.17600971 ₁	885	-.89549160 ₅	-.12698605 ₇	-.31002927 ₂
-.17291362 ₉	910	-.88740221 ₄	-.12705248 ₅	-.31005641 ₂
-.17001362 ₉	910	-.88740221 ₄	-.12705248 ₅	-.31005641 ₂
-.16700971 ₁	935	-.87931153 ₀	-.12699992 ₂	-.31005641 ₂
-.16443110 ₀	960	-.87124420 ₈	-.12688569 ₁	-.31027541 ₂
-.16199632 ₅	985	-.86319063 ₆	-.12680308 ₆	-.31041268 ₁
-.15967202 ₁	1010	-.85515342 ₉	-.12672104 ₇	-.31066829 ₂
-.15747500 ₂	1035	-.84713215 ₇	-.12663953 ₉	-.31095376 ₁
-.15527022 ₁	1060	-.83912811 ₅	-.12655857 ₉	-.31129251 ₃
-.15307146 ₀	1085	-.83113580 ₃	-.12647816 ₉	-.31163269 ₂
-.15083060 ₆	1110	-.82315994 ₉	-.12639831 ₂	-.31197441 ₃
-.14853756 ₁	1135	-.81519847 ₇	-.12631901 ₁	-.31231758 ₈
-.14621790 ₁	1160	-.80725103 ₉	-.12624026 ₈	-.31262152 ₃
-.14391758 ₁	1185	-.79931723 ₉	-.12616208 ₄	-.31290661 ₂
-.14163015 ₄	1210	-.79139690 ₆	-.12608163 ₆	-.31316527 ₇
-.13935091 ₇	1235	-.78348051 ₅	-.12600710 ₆	-.31340374 ₀
-.13705736 ₃	1260	-.77559191 ₅	-.12593091 ₅	-.31355349 ₇
-.13479364 ₂	1285	-.76771272 ₃	-.12585491 ₆	-.31370131 ₂
-.13250629 ₃	1310	-.75984266 ₄	-.12577963 ₉	-.31385632 ₁
-.13022072 ₇	1335	-.75198446 ₆	-.12570431 ₆	-.31401155 ₁
-.12795252 ₁	1360	-.74411378 ₅	-.12563063 ₆	-.31416687 ₆
-.12570720 ₅	1385	-.73630252 ₅	-.12555697 ₉	-.31431890 ₂
-.12346000 ₁	1410	-.72847831 ₄	-.12548330 ₆	-.31447516 ₇
-.12121557 ₀	1435	-.72064409 ₅	-.12541144 ₁	-.31463207 ₀
-.11896124 ₅	1460	-.71281020 ₂	-.12533957 ₆	-.31478964 ₃
-.11670702 ₁	1485	-.70506950 ₉	-.12526819 ₀	-.31494731 ₂

Gleichgewicht:

Tabelle 4



LOG P _{O2}	TEMPERATUR	OGT	UNT	OST
-1.0001702 _{0,2}	230	-92251570 _{0,5}	-1.13727151 _{0,6}	-1.42990177 _{0,2}
-0.99115020 _{0,2}	250	-91400796 _{0,5}	-1.13727191 _{0,6}	-1.426790177 _{0,2}
-0.98305021 _{0,2}	275	-90336253 _{0,5}	-1.13613919 _{0,6}	-1.42167900 _{0,2}
-0.97507713 _{0,2}	290	-89599133 _{0,5}	-1.13613519 _{0,6}	-1.42167990 _{0,2}
-0.96715723 _{0,2}	315	-88637701 _{0,5}	-1.13792366 _{0,6}	-1.421399007 _{0,2}
-0.96120975 _{0,2}	340	-875770267 _{0,5}	-1.13574330 _{0,6}	-1.421161819 _{0,2}
-0.957115371 _{0,2}	360	-867238971 _{0,5}	-1.13574330 _{0,6}	-1.421161319 _{0,2}
-0.95510167 _{0,2}	385	-856977149 _{0,5}	-1.13504966 _{0,6}	-1.42302106 _{0,2}
-0.95707552 _{0,2}	410	-84413511 _{0,5}	-1.13132171 _{0,6}	-1.421911631 _{0,2}
-0.957943032 _{0,2}	435	-835599703 _{0,5}	-1.13357971 _{0,6}	-1.420901511 _{0,2}
-0.954011321 _{0,2}	460	-825069717 _{0,5}	-1.13279571 _{0,6}	-1.419901307 _{0,2}
-0.953971678 _{0,2}	485	-814604155 _{0,5}	-1.13216594 _{0,6}	-1.41804953 _{0,2}
-0.951455261 _{0,2}	510	-804112058 _{0,5}	-1.13145696 _{0,6}	-1.418026703 _{0,2}
-0.95163672 _{0,2}	535	-793702530 _{0,5}	-1.13075253 _{0,6}	-1.417141089 _{0,2}
-0.950510221 _{0,2}	560	-783281733 _{0,5}	-1.13005254 _{0,6}	-1.416287886 _{0,2}
-0.949697331 _{0,2}	585	-772897833 _{0,5}	-1.12935926 _{0,6}	-1.415165079 _{0,2}
-0.949731473 _{0,2}	610	-762511241 _{0,5}	-1.12866593 _{0,6}	-1.41460837 _{0,2}
-0.948042180 _{0,2}	635	-752151117 _{0,5}	-1.12797843 _{0,6}	-1.413003492 _{0,2}
-0.947369370 _{0,2}	660	-741815954 _{0,5}	-1.12737959 _{0,6}	-1.413161521 _{0,2}
-0.946680323 _{0,2}	685	-731195841 _{0,5}	-1.126641673 _{0,6}	-1.412143521 _{0,2}
-0.94630560 _{0,2}	710	-721193491 _{0,5}	-1.12594193 _{0,6}	-1.411748217 _{0,2}
-0.94513710 _{0,2}	735	-710902525 _{0,5}	-1.12527126 _{0,6}	-1.411071418 _{0,2}
-0.944235813 _{0,2}	760	-700639600 _{0,5}	-1.12460453 _{0,6}	-1.410421030 _{0,2}
-0.944261517 _{0,2}	785	-690397037 _{0,5}	-1.12394175 _{0,6}	-1.409787066 _{0,2}
-0.937257181 _{0,2}	810	-680170091 _{0,5}	-1.12328278 _{0,6}	-1.409171563 _{0,2}
-0.934243971 _{0,2}	835	-669923311 _{0,5}	-1.12262793 _{0,6}	-1.408573662 _{0,2}
-0.93292902 _{0,2}	860	-659972127 _{0,5}	-1.12197683 _{0,6}	-1.407992552 _{0,2}
-0.93282113 _{0,2}	885	-649523551 _{0,5}	-1.12132953 _{0,6}	-1.407127189 _{0,2}
-0.93117038 _{0,2}	910	-639349767 _{0,5}	-1.12063613 _{0,6}	-1.406377755 _{0,2}
-0.93033448 _{0,2}	935	-629138540 _{0,5}	-1.12004652 _{0,6}	-1.406312703 _{0,2}
-0.90729903 _{0,2}	960	-619032512 _{0,5}	-1.11941068 _{0,6}	-1.405812711 _{0,2}
-0.90578349 _{0,2}	985	-608893342 _{0,5}	-1.11877306 _{0,6}	-1.405311200 _{0,2}
-0.90199755 _{0,2}	1010	-598766494 _{0,5}	-1.11815021 _{0,6}	-1.404819630 _{0,2}
-0.903590369 _{0,1}	1035	-588652253 _{0,5}	-1.11752596 _{0,6}	-1.404337107 _{0,2}
-0.915690611 _{0,1}	1060	-578549724 _{0,5}	-1.11690482 _{0,6}	-1.403867294 _{0,2}
-0.91147007 _{0,1}	1085	-568458797 _{0,5}	-1.11628167 _{0,6}	-1.403408596 _{0,2}
-0.882006071 _{0,1}	1110	-558379201 _{0,5}	-1.11567421 _{0,6}	-1.402960965 _{0,2}
-0.851101361 _{0,1}	1135	-548310600 _{0,5}	-1.11506145 _{0,6}	-1.402529981 _{0,2}
-0.82916496 _{0,1}	1160	-538259216 _{0,5}	-1.11445336 _{0,6}	-1.402097313 _{0,2}
-0.791779679 _{0,1}	1185	-528205713 _{0,5}	-1.11375594 _{0,6}	-1.401600516 _{0,2}
-0.763610401 _{0,1}	1210	-518163810 _{0,5}	-1.11325719 _{0,6}	-1.401273355 _{0,2}
-0.735149710 _{0,1}	1235	-508141969 _{0,5}	-1.11266209 _{0,6}	-1.400755144 _{0,2}
-0.710157919 _{0,1}	1260	-498121963 _{0,5}	-1.11207063 _{0,6}	-1.400311106 _{0,2}
-0.68172339 _{0,1}	1285	-488117573 _{0,5}	-1.11148282 _{0,6}	-1.400100003 _{0,2}
-0.660107100 _{0,1}	1310	-478117938 _{0,5}	-1.11089863 _{0,6}	-1.399734073 _{0,2}
-0.636267113 _{0,1}	1335	-468130801 _{0,5}	-1.11031807 _{0,6}	-1.399370106 _{0,2}
-0.613170491 _{0,1}	1360	-458151013 _{0,5}	-1.10974113 _{0,6}	-1.399011161 _{0,2}
-0.590701323 _{0,1}	1385	-448180030 _{0,5}	-1.10916781 _{0,6}	-1.398667332 _{0,2}
-0.569063020 _{0,1}	1410	-438217667 _{0,5}	-1.10859310 _{0,6}	-1.398321679 _{0,2}
-0.548002095 _{0,1}	1435	-428263733 _{0,5}	-1.10803199 _{0,6}	-1.397987114 _{0,2}
-0.52755909 _{0,1}	1460	-418310711 _{0,5}	-1.10746948 _{0,6}	-1.397663827 _{0,2}
-0.507169351 _{0,1}	1485	-408380493 _{0,5}	-1.10691057 _{0,6}	-1.397343617 _{0,2}

Tabelle 5

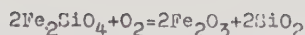
Thermochemische Ausgangsdaten

Formel	$-\Delta H_{298}^{\circ}$ in kcal	ΔS_{298}° in Cl	a	$C_p = f(T)$ b $\cdot 10^3$	c $\cdot 10^{-5}$	Temp. Bereich für C_p in $^{\circ}K$
O_2	-	49,01	7,16	1,0	-0,4	298 - 3000
Fe	-	6,49	3,04 11,13 5,8	7,58 - 1,98	0,6 - -	298 - 1033 1033 - 1183 1183 - 1673
FeO	63,8	13,74	11,66	2,0	-0,67	298 - 1650
Fe_3O_4	267,0	35	21,88 48	48,2 -	- -	298 - 880 880 - 1200
Fe_2O_3	196,5	21,5	23,49 36 31,71	18,6 - 1,76	-3,55 - -	298 - 950 950 - 1050 1050 - 1750
Fe_2SiO_4	353,53	34,7	36,51	9,36	-6,7	298 - 1490
Mg_2SiO_4	520,37	22,7	35,81	6,54	-8,52	298 - 1800
SiO_2 (Quarz)	217,65	10,0	11,22 14,41	8,2 1,94	2,7 -	298 - 848 848 - 2000
SiO_2 (Crist.)	216,6	10,96	14,4	2,04	-	298 - 2000
$MgSiO_3$	370,14	16,2	24,55	4,74	-6,28	298 - 1600
$FeSiO_3$	288,35	20,9	23,8	7,3	-5,3	298 - Smp.
$MgOFe_2O_3$	341,17	29,6	21,06 45,4 25,67	44,58 - 13,58	- - -	298 - 665 665 - 1230 1230 - 2000
Ni	-	7,12	4,06 6,0	7,04 1,8	- -	298 - 633 633 - 1725
NiO	57,3	9,24	-4,99 13,88 11,18	37,58 - 2,02	3,89 - -	298 - 525 525 - 565 565 - 1800
MgO	143,8	6,44	10,18	1,74	-1,48	298 - Smp.

PKODE:NUMMER14

DN200

DS200



8.6.68

-119940 +.55110000002

.10000000001

Tabelle 7a

LOG P02	TEMPERATUR	DGT	DHT	DST
-0.3397062912	300	-0.8906313275	-0.1171904136	-0.4961078692
-0.3399152122	325	-0.8782360165	-0.1172399456	-0.4917161222
-0.3033167612	350	-0.8660160715	-0.1169719266	-0.4871369112
-0.2800036182	375	-0.8539140665	-0.1166979016	-0.4831219132
-0.2734002782	400	-0.8418897715	-0.1164134336	-0.4788188122
-0.2991767252	425	-0.8299731195	-0.1161183126	-0.4745153322
-0.2173209602	450	-0.8181611385	-0.1158121916	-0.4702013952
-0.2356379312	475	-0.8064629555	-0.1154947836	-0.4658880912
-0.2247373562	500	-0.7948697695	-0.1151699066	-0.4615641132
-0.2145512432	525	-0.7833834275	-0.1148253676	-0.4572291362
-0.2050138102	550	-0.7720084115	-0.1144730036	-0.4528816832
-0.1960643162	575	-0.7607408505	-0.1141086696	-0.4485210322
-0.1976566512	600	-0.7495827465	-0.1137322336	-0.4441464612
-0.1797433082	625	-0.7385336475	-0.1133435936	-0.4397571432
-0.1722016652	650	-0.7275917295	-0.1129426156	-0.4353536522
-0.1652413952	675	-0.7167669095	-0.1125292376	-0.4309349012
-0.1646906722	677	-0.7159042215	-0.1125292376	-0.4309349012
-0.1580699082	702	-0.7051541175	-0.1123523286	-0.4291017082
-0.1517743472	727	-0.6944477785	-0.1121480566	-0.4274327822
-0.1157931632	752	-0.6833731195	-0.1120347856	-0.4259156912
-0.1401140632	777	-0.6731506115	-0.1118923916	-0.4245507672
-0.1401140632	777	-0.6731506115	-0.1118923916	-0.4245507672
-0.1315930212	802	-0.6625381645	-0.1118032646	-0.4245998322
-0.1295210222	827	-0.6519269135	-0.1118026016	-0.4244537282
-0.1213833782	852	-0.6413148145	-0.1118908106	-0.4245273672
-0.1193620622	877	-0.6306999195	-0.1119079066	-0.4246766615
-0.1153370882	902	-0.6200803645	-0.1119335116	-0.4248976442
-0.1109909312	927	-0.6094544655	-0.1119678566	-0.4251067462
-0.1066364202	952	-0.5988205025	-0.1120107746	-0.4255406012
-0.1033373922	977	-0.5881769165	-0.1120622066	-0.4259561152
-0.0999591712	1002	-0.5775222075	-0.1121230966	-0.4264303992
-0.9528378122	1027	-0.5668519315	-0.1121903946	-0.4269607792
-0.9174806662	1052	-0.5561737235	-0.1122670536	-0.4275447602
-0.8830832972	1077	-0.5454772695	-0.1123530386	-0.4281000102
-0.8490991202	1102	-0.5347643385	-0.1124452806	-0.4286143192
-0.8150690002	1127	-0.5240330675	-0.1125467706	-0.4291995712
-0.7812302992	1152	-0.5132841595	-0.1126561646	-0.4298072722
-0.7574218332	1177	-0.5025416915	-0.1127743306	-0.4304192462
-0.7339886202	1202	-0.4917242005	-0.1129003306	-0.4310535672
-0.7007011622	1227	-0.4809116685	-0.1130311566	-0.43172952612
-0.6738053762	1252	-0.4700761125	-0.1131766616	-0.4323951132
-0.6475072652	1277	-0.4592316725	-0.1133260286	-0.43308727132
-0.6221256802	1302	-0.4483321735	-0.1134852316	-0.4338087212
-0.5975020802	1327	-0.4374220005	-0.1136515666	-0.4345347472
-0.5736003112	1352	-0.4264855225	-0.1138227466	-0.4352711752
-0.5503165712	1377	-0.4155210135	-0.1140011696	-0.43601274872
-0.5278339192	1402	-0.4045323805	-0.1141988246	-0.4367620392
-0.5059774602	1427	-0.3935071615	-0.1144066306	-0.4375161962
-0.4841561042	1452	-0.3824560195	-0.1146274366	-0.4382800902
-0.4630212112	1477	-0.3713744305	-0.1148516776	-0.4390331912
-0.4421060912	1502	-0.3602610665	-0.1150837086	-0.4397711062
-0.4239419112	1527	-0.3491171515	-0.11532485226	-0.4404967072

Tabelle 7b Sauerstoffpartialdrucke ($\log p_{O_2}$ in atm.)
in Abhängigkeit von Temperatur und Eisen-
aktivität für das Gleichgewicht Fayalit/Hämatit
 $4 \text{ FeSi}_{0,5}O_2 + O_2 = 2 \text{ Fe}_2O_3 + 2 \text{ SiO}_2$ (Crist.)

$ol^{a}Fe$	1	0,1	0,08	0,06	0,04	0,02	0,01
T °C	$\log p_{O_2}$						
500	-22,17	-18,17	-17,78	-17,28	-16,58	-15,37	-14,17
600	-18,77	-14,77	-14,38	-13,88	-13,18	-11,97	-10,77
702	-15,81	-11,81	-11,42	-10,92	-10,22	- 9,01	- 7,81
802	-13,47	- 9,47	- 9,08	- 8,58	- 7,88	- 6,67	- 5,47
902	-11,53	- 7,53	- 7,14	- 6,64	- 5,94	- 4,73	- 3,53
977	-10,28	- 6,28	- 5,89	- 5,39	- 4,69	- 3,48	- 2,28
1077	- 8,83	- 4,83	- 4,44	- 3,94	- 3,24	- 2,03	- 0,83
1177	- 7,57	- 3,57	- 3,18	- 2,68	- 1,98	- 0,77	0,43
1277	- 6,47	- 2,47	- 2,08	- 1,58	- 0,88	0,33	1,53
1377	- 5,50	- 1,50	- 1,11	- 0,61	0,09	1,30	2,50
1477	- 4,63	- 0,63	- 0,24	0,26	0,96	2,17	3,37

Gleichgewicht:

Tabelle 8a



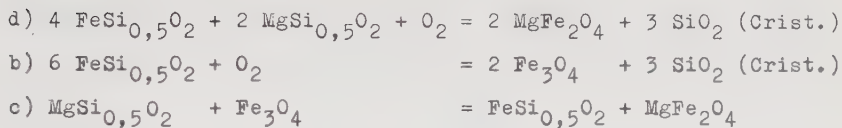
LOG P _{O2}	TEMPERATUR	DGT	DHT	DST
-0.36351315 ₂	300	-0.95314230 ₅	-0.13049129 ₆	-0.43990163 ₂
-0.31137239 ₁ ₂	325	-0.94225944 ₅	-0.12001000 ₆	-0.43170663 ₂
-0.32686653 ₁ ₂	350	-0.93158569 ₁ ₅	-0.11949480 ₆	-0.42273252 ₂
-0.31067222 ₁ ₂	375	-0.92112518 ₁ ₅	-0.11894433 ₆	-0.41107118 ₃ ₂
-0.29580597 ₂ ₂	400	-0.91033400 ₁ ₅	-0.11835738 ₅ ₆	-0.40518551 ₂ ₂
-0.27307417 ₃ ₂	425	-0.90006775 ₁ ₅	-0.11773297 ₅ ₆	-0.39667710 ₁ ₂
-0.26936312 ₁ ₂	450	-0.89108197 ₃ ₅	-0.11707017 ₄ ₆	-0.38674931 ₃ ₂
-0.25757001 ₆ ₂	475	-0.88153208 ₀ ₅	-0.11636028 ₀ ₆	-0.37720695 ₁ ₂
-0.24660791 ₅ ₂	500	-0.87222338 ₁ ₅	-0.11562661 ₆ ₆	-0.36745500 ₀ ₂
-0.23610013 ₂ ₂	525	-0.86316163 ₀ ₅	-0.11484460 ₅ ₆	-0.35750002 ₅ ₂
-0.22617925 ₂ ₂	550	-0.85435002 ₄ ₅	-0.11402174 ₁ ₆	-0.34734798 ₆ ₂
-0.21798777 ₂ ₂	575	-0.84579520 ₄ ₅	-0.11315757 ₉ ₆	-0.33700540 ₈ ₂
-0.20966696 ₇ ₂	600	-0.83750127 ₄ ₅	-0.11225172 ₃ ₆	-0.32647876 ₀ ₂
-0.20431579 ₁ ₂	607	-0.83521592 ₃ ₅	-0.11225172 ₃ ₆	-0.32647876 ₀ ₂
-0.19973434 ₃ ₂	632	-0.82707053 ₂ ₅	-0.11213691 ₆ ₆	-0.32519185 ₄ ₂
-0.19215781 ₉ ₂	657	-0.81895441 ₂ ₅	-0.11203991 ₈ ₆	-0.32113116 ₆ ₂
-0.18556769 ₅ ₂	682	-0.81086203 ₁ ₅	-0.11196049 ₆ ₆	-0.32329061 ₆ ₂
-0.17903324 ₀ ₂	707	-0.80278820 ₃ ₅	-0.11189829 ₄ ₆	-0.32264769 ₀ ₂
-0.17226877 ₁ ₂	732	-0.79472809 ₁ ₅	-0.11185320 ₃ ₆	-0.32219298 ₃ ₂
-0.16692372 ₀ ₂	757	-0.78667708 ₂ ₅	-0.11182499 ₆ ₆	-0.32191534 ₆ ₂
-0.16130136 ₁ ₂	782	-0.77863091 ₈ ₅	-0.11181347 ₀ ₆	-0.32180453 ₉ ₂
-0.15593940 ₉ ₂	807	-0.77058554 ₇ ₅	-0.11181948 ₅ ₆	-0.32185121 ₄ ₂
-0.15031950 ₀ ₂	832	-0.76253712 ₉ ₅	-0.11183988 ₆ ₆	-0.32204681 ₇ ₂
-0.14492146 ₁ ₂	857	-0.75448203 ₉ ₅	-0.11187753 ₆ ₆	-0.32233317 ₉ ₂
-0.14121019 ₁ ₂	882	-0.74641684 ₃ ₅	-0.11193131 ₄ ₆	-0.32285394 ₂ ₂
-0.13675151 ₃ ₂	907	-0.73833827 ₆ ₅	-0.11200110 ₅ ₆	-0.32345159 ₉ ₂
-0.13244613 ₄ ₂	932	-0.73024324 ₉ ₅	-0.11208680 ₇ ₆	-0.32169981 ₁ ₂
-0.12831231 ₅ ₂	957	-0.72212809 ₁ ₅	-0.11218832 ₄ ₆	-0.32500360 ₅ ₂
-0.12433932 ₀ ₂	982	-0.71399214 ₆ ₅	-0.11230558 ₆ ₆	-0.32994704 ₁ ₂
-0.12051726 ₉ ₂	1007	-0.70583058 ₁ ₅	-0.11243446 ₀ ₆	-0.32699532 ₁ ₂
-0.11637056 ₁ ₂	1032	-0.69764154 ₈ ₅	-0.11258662 ₃ ₆	-0.32814821 ₄ ₂
-0.11329023 ₁ ₂	1057	-0.68942260 ₀ ₅	-0.11275091 ₁ ₆	-0.32938820 ₃ ₂
-0.10968917 ₉ ₂	1082	-0.68117138 ₁ ₅	-0.11293029 ₇ ₆	-0.33072142 ₁ ₂
-0.10656656 ₁ ₂	1107	-0.67283565 ₂ ₅	-0.11312508 ₅ ₆	-0.33214869 ₄ ₂
-0.10337577 ₅ ₂	1132	-0.66456325 ₂ ₅	-0.11333519 ₇ ₆	-0.33365745 ₄ ₂
-0.10020631 ₁ ₂	1157	-0.65620210 ₇ ₅	-0.11356054 ₁ ₆	-0.33524736 ₇ ₂
-0.97305387 ₄ ₁ ₂	1182	-0.64788022 ₉ ₅	-0.11380119 ₇ ₆	-0.33691520 ₃ ₂
-0.94414699 ₄ ₁ ₂	1207	-0.63935710 ₁ ₅	-0.11405699 ₂ ₆	-0.33865825 ₁ ₂
-0.91613537 ₆ ₁ ₂	1232	-0.63086670 ₆ ₅	-0.11432792 ₉ ₆	-0.34047347 ₄ ₂
-0.88899740 ₈ ₁ ₂	1257	-0.62233144 ₃ ₅	-0.11461396 ₆ ₆	-0.34238314 ₁ ₂
-0.86261824 ₁ ₁ ₂	1282	-0.61374822 ₅ ₅	-0.11491507 ₀ ₆	-0.34431027 ₇ ₂
-0.83702701 ₉ ₁ ₂	1307	-0.60511538 ₃ ₅	-0.11523120 ₆ ₆	-0.34632700 ₈ ₂
-0.81216488 ₅ ₁ ₂	1332	-0.59643135 ₀ ₅	-0.11556231 ₁ ₆	-0.34840626 ₉ ₂
-0.78799390 ₄ ₁ ₂	1357	-0.58769457 ₃ ₅	-0.11590844 ₆ ₆	-0.35054594 ₆ ₂
-0.76448155 ₄ ₁ ₂	1382	-0.57900356 ₉ ₅	-0.11626949 ₃ ₆	-0.35274027 ₁ ₂
-0.74159657 ₃ ₁ ₂	1407	-0.57005699 ₁ ₅	-0.11664545 ₅ ₆	-0.35499800 ₀ ₂
-0.71930956 ₅ ₁ ₂	1432	-0.56115319 ₁ ₅	-0.11703630 ₈ ₆	-0.35730785 ₄ ₂
-0.69739277 ₁ ₁ ₂	1457	-0.55219108 ₄ ₅	-0.11744203 ₁ ₆	-0.35967006 ₁ ₂
-0.67642064 ₆ ₁ ₂	1482	-0.54316927 ₂ ₅	-0.11786299 ₃ ₆	-0.36208356 ₉ ₂
-0.65576827 ₁ ₁ ₂	1507	-0.53408649 ₆ ₅	-0.11829798 ₃ ₆	-0.36454681 ₇ ₂

Tabelle 8b Sauerstoffpartialdrucke ($\log p_{O_2}$ in atm.)
in Abhängigkeit von Temperatur und Eisen-
aktivität für das Gleichgewicht Fayalit/Magnetit



a_{Fe}	1	0,01	0,08	0,06	0,04	0,02	0,01
T °C	$\log p_{O_2}$						
500	-24,66	-18,66	-18,08	-17,33	-16,27	-14,47	-12,66
600	-20,97	-14,97	-14,39	-13,64	-12,58	-10,78	- 8,97
707	-17,90	-11,90	-11,32	-10,57	- 9,51	- 7,71	- 5,90
807	-15,59	- 9,59	- 9,01	- 8,26	- 7,20	- 5,40	- 3,59
907	-13,68	- 7,68	- 7,10	- 6,35	- 5,29	- 3,49	- 1,68
957	-12,83	- 6,83	- 6,25	- 5,50	- 4,44	- 2,64	- 0,83
1057	-11,33	- 5,33	- 4,75	- 4,00	- 2,94	- 1,14	0,67
1157	-10,03	- 4,03	- 3,45	- 2,70	- 1,64	0,16	1,97
1257	- 8,89	- 2,89	- 2,31	- 1,56	- 0,50	1,30	3,11
1357	- 7,88	- 1,88	- 1,30	- 0,55	0,51	2,31	4,12
1407	- 7,41	- 1,41	- 0,83	- 0,08	0,98	2,78	4,59
1482	- 6,76	- 0,76	- 0,18	0,57	1,63	3,43	5,24

Tabelle 9 Die Änderungen der Freien Enthalpien (in kcal) folgender Gleichungen im Temperaturbereich von 400 - 1500°C, sowie log K und 1/K der Gleichung c).

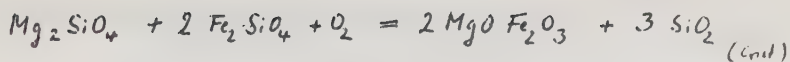


T °C	ΔG° (d)	ΔG° (b)	ΔG° (c)	log K (c)	1/K (c)
400	- 76,03	- 91,09	7,53	- 2,45	281,8
500	- 72,91	- 87,22	7,15	- 2,02	104,7
600	- 69,87	- 83,75	6,94	- 1,74	55,0
700	- 66,86	- 80,50	6,82	- 1,53	33,9
800	- 63,87	- 77,28	6,70	- 1,37	23,5
900	- 60,86	- 74,05	6,59	- 1,23	17,0
1000	- 57,80	- 70,80	6,50	- 1,12	13,2
1200	- 51,47	- 64,17	6,35	- 0,94	8,7
1300	- 48,20	- 60,75	6,27	- 0,87	7,4
1400	- 44,86	- 57,25	6,20	- 0,81	6,45
1500	- 41,47	- 53,65	6,09	- 0,75	5,62

Tabelle 10 Abhängigkeit der Aktivität von Magnesium
 (sp^{a}_{Mg}) bzw. von Eisen ($1 - sp^{a}_{Mg}$) im Spinell
 von Temperatur und Eisenaktivität im Olivin.

ol^{a}_{Fe}	0,1	0,08	0,06	0,04	0,02	0,01
T °C	sp^{a}_{Mg}					
400	0,03	0,04	0,053	0,08	0,13	0,26
500	0,077	0,098	0,13	0,18	0,28	0,49
600	0,143	0,172	0,22	0,30	0,43	0,65
700	0,21	0,25	0,31	0,41	0,55	0,75
800	0,28	0,33	0,40	0,50	0,64	0,81
900	0,345	0,41	0,48	0,59	0,71	0,85
1000	0,40	0,45	0,53	0,64	0,76	0,88
1200	0,51	0,57	0,64	0,73	0,83	0,92
1300	0,56	0,62	0,68	0,77	0,85	0,93
1400	0,59	0,65	0,72	0,79	0,87	0,94
1500	0,62	0,68	0,74	0,81	0,88	0,95

Tabelle 11a



PROBENWÜGE:

60,25

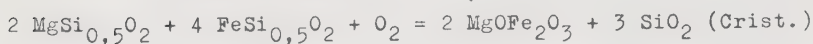
60,50

-107710 -00000012

1000000001

LOG P _{O2}	TEMPERATUR	RGY	RGH	RGJ
-216025436,2	400	-760355753,5	-974551515,5	-318270000,2
-225081601,2	450	-744601071,5	-976205190,5	-312148208,2
-206146557,2	500	-72711637,5	-976815697,5	-307502473,2
-180563418,2	550	-71331200,5	-96400000,5	-30690885,2
-174915987,2	600	-698700702,5	-962073113,5	-301698401,2
-361878382,2	650	-68361578,5	-960720078,5	-30019445,2
-130193332,2	700	-6696530,5	-960021985,5	-29251598,2
-13965463,2	750	-653000560,5	-959948663,5	-299372538,2
-130097776,2	800	-63871161,5	-960400333,5	-299377662,2
-121331001,2	850	-62360410,5	-961606035,5	-300001000,2
-11337277,2	900	-608613790,5	-963314111,5	-30087386,2
-10605114,2	950	-59341300,5	-965205127,5	-301289068,2
-10605114,2	950	-59341300,5	-965205127,5	-301289068,2
-99250972,1	1000	-57712000,5	-97122200,5	-30000000,2
-92034670,1	1050	-56257222,5	-976720211,5	-31201300,2
-70127432,1	1100	-54691900,5	-982100356,5	-317034520,2
-71531467,1	1150	-530773410,5	-987355176,5	-320780300,2
-76371411,1	1200	-514741050,5	-992465272,5	-321310000,2
-71520020,1	1250	-498145152,5	-997434820,5	-327630032,2
-669673661,1	1300	-481901590,5	-100226050,6	-330753016,2
-626673562,1	1350	-465372923,5	-100693939,6	-33362259,2
-535053331,1	1400	-448619352,5	-101146890,6	-336431293,2
-547631426,1	1450	-431732614,5	-101584677,6	-339009958,2
-511217966,1	1500	-414721032,5	-102007097,6	-34142692,2

Tabelle 11b Sauerstoffpartialdrucke ($\log p_{O_2}$ in atm.)
in Abhängigkeit von Temperatur und Eisen-
aktivität im Olivin für das Gleichgewicht
Fayalit/Ferrit



a_{Fe}	1	0,1	0,08	0,06	0,04	0,02	0,01
T °C	$\log p_{O_2}$						
400	-24,69	-20,59	-20,22	-19,75	-19,05	-17,87	-16,68
500	-20,61	-16,51	-16,14	-15,67	-14,97	-13,79	-12,60
600	-17,49	-13,39	-13,02	-12,55	-11,85	-10,67	- 9,48
700	-15,02	-10,92	-10,55	-10,08	- 9,38	- 8,20	- 7,01
800	-13,01	- 8,91	- 8,54	- 8,07	- 7,37	- 6,19	- 5,00
900	-11,34	- 7,24	- 6,87	- 6,40	- 5,70	- 4,52	- 3,33
1000	- 9,92	- 5,82	- 5,45	- 4,98	- 4,28	- 3,10	- 1,91
1200	- 7,64	- 3,54	- 3,17	- 2,70	- 2,00	- 0,82	0,37
1300	- 6,70	- 2,60	- 2,23	- 1,76	- 1,06	0,12	1,31
1400	- 5,86	- 1,76	- 1,39	- 0,92	- 0,22	0,96	2,15
1500	- 5,11	- 1,01	- 0,64	- 0,17	0,53	1,71	2,90

Tabelle 12 Korrektur der Sauerstoffpartialdrucke des Gleichgewichts Olivin/Ferrit (d) nach dem Verteilungsgleichgewicht (c).

$ol^{a_{Fe}}$	0,1	0,08	0,06	0,04	0,02	0,01
T °C	- log p_{O_2} in atm.					
400	3,04	2,80	2,56	2,20	1,78	1,15
500	2,22	2,02	1,78	1,48	1,10	0,62
600	1,68	1,52	1,32	1,04	0,74	0,38
700	1,36	1,20	1,02	0,78	0,52	0,24
800	1,10	0,96	0,80	0,60	0,38	0,18
900	0,92	0,78	0,64	0,46	0,30	0,14
1000	0,80	0,70	0,55	0,39	0,24	0,11
1200	0,58	0,49	0,39	0,28	0,16	0,07
1300	0,50	0,42	0,34	0,23	0,14	0,06
1400	0,46	0,38	0,29	0,21	0,12	0,05
1500	0,42	0,34	0,26	0,18	0,11	0,04

Tabelle 13 Die berechneten, formalen Gleichgewichtskonstanten
(ideale Behandlung)

T °C	Hirzstein	Kapfenstein	Zinster Berg ¹⁾	Gonterskirchen
Olivine (K ₁)				
1030	1,1 · 10 ⁵	7,5 · 10 ⁴	4,5 · 10 ⁴	4,52 · 10 ⁴
1130	8,4 · 10 ³	1,5 · 10 ⁴	7,15 · 10 ³	8,15 · 10 ³
1230	8,7 · 10 ²	8,5 · 10 ²	5,9 · 10 ²	6,9 · 10 ²
1330	5,4 · 10 ¹	5,85 · 10 ¹	3,35 · 10 ¹	4,6 · 10 ¹
1430	2,2	3,0	1,1	1,15
Basalte (K ₁)				
1030	9,4 · 10 ⁶		1,1 · 10 ⁷	7,25 · 10 ⁶
1130	2,65 · 10 ⁶		2,77 · 10 ⁶	1,8 · 10 ⁶
1200	3,2 · 10 ³		2,18 · 10 ²	4,3 · 10 ⁴
1330			4,0 · 10 ¹	
Olivine (K ₂)				
1030	3,7 · 10 ⁶	2,76 · 10 ⁶	1,75 · 10 ⁶	1,8 · 10 ⁶
1130	3,2 · 10 ⁵	5,06 · 10 ⁵	3,2 · 10 ⁵	3,6 · 10 ⁵
1230	4,0 · 10 ⁴	3,6 · 10 ⁴	3,3 · 10 ⁴	3,8 · 10 ⁴
1330	3,65 · 10 ³	3,65 · 10 ³	2,92 · 10 ³	3,74 · 10 ³
1430	3,06 · 10 ²	3,55 · 10 ²	2,2 · 10 ²	2,2 · 10 ²
Basalte (K ₂)				
1030	2,70 · 10 ⁸		2,91 · 10 ⁸	2,36 · 10 ⁸
1130	7,6 · 10 ⁷		7,4 · 10 ⁷	6 · 10 ⁷
1200	1,2 · 10 ⁵		1,0 · 10 ⁴	1,6 · 10 ⁶
1330			2,52 · 10 ³	

1) Die Olivinwerte sind berechnet aus dem Fe(II)-Mittelwert der übrigen Proben.

Tabelle 14 Die Sauerstoffpartialdrucke aus K_1 in atm.
(ideale Behandlung)

T °C	Hirzstein	Kapfenstein	Zinster Berg ¹⁾	Gonterskirchen
------	-----------	-------------	----------------------------	----------------

Olivine p_{O_2}

1030	$9,1 \cdot 10^{-10}$	$1,8 \cdot 10^{-9}$	$4 \cdot 10^{-9}$	$8,2 \cdot 10^{-10}$
1130	$1,2 \cdot 10^{-8}$	$9 \cdot 10^{-9}$	$2,52 \cdot 10^{-8}$	$4,54 \cdot 10^{-9}$
1230	$1,15 \cdot 10^{-7}$	$1,6 \cdot 10^{-7}$	$3,05 \cdot 10^{-7}$	$5,36 \cdot 10^{-8}$
1330	$1,85 \cdot 10^{-6}$	$2,3 \cdot 10^{-6}$	$5,37 \cdot 10^{-6}$	$8,04 \cdot 10^{-7}$
1430	$4,55 \cdot 10^{-5}$	$4,5 \cdot 10^{-5}$	$1,64 \cdot 10^{-4}$	$3,2 \cdot 10^{-5}$

Basalte p_{O_2}

1030	$1,63 \cdot 10^{-8}$		$4,45 \cdot 10^{-9}$	$2,65 \cdot 10^{-7}$
1130	$5,76 \cdot 10^{-8}$		$1,84 \cdot 10^{-8}$	$1,06 \cdot 10^{-6}$
1200	$4,77 \cdot 10^{-5}$		$2,25 \cdot 10^{-4}$	$4,46 \cdot 10^{-5}$

Olivine $-\log p_{O_2}$

1030	9,04	8,745	8,40	9,09
1130	7,92	8,05	7,60	8,34
1230	6,94	6,8	6,52	7,27
1330	5,73	5,64	5,27	6,095
1430	4,34	4,35	3,79	4,495

Basalte $-\log p_{O_2}$

1030	7,79		8,35	6,58
1130	7,24		7,74	5,975
1200	4,32		3,65	4,35

1) Die Olivinwerte sind berechnet aus dem Fe(II)-Mittelwert der übrigen Proben.

Tabelle 15 Die Sauerstoffpartialdrucke aus K_2 in atm.
(ideale Behandlung)

T °C Hirzstein Kapfenstein Zinster Berg¹⁾ Gonterskirchen

Olivine p_{O_2}

1030	$9,6 \cdot 10^{-8}$	$1,35 \cdot 10^{-7}$	$3,2 \cdot 10^{-7}$	$1,3 \cdot 10^{-7}$
1130	$1,1 \cdot 10^{-6}$	$7,4 \cdot 10^{-7}$	$1,74 \cdot 10^{-6}$	$6,5 \cdot 10^{-7}$
1230	$8,7 \cdot 10^{-6}$	$1,04 \cdot 10^{-5}$	$1,7 \cdot 10^{-5}$	$6,17 \cdot 10^{-6}$
1330	$9,5 \cdot 10^{-5}$	$1,02 \cdot 10^{-4}$	$1,9 \cdot 10^{-4}$	$6,26 \cdot 10^{-5}$
1430	$1,14 \cdot 10^{-3}$	$1,05 \cdot 10^{-3}$	$2,53 \cdot 10^{-3}$	$1,06 \cdot 10^{-3}$

Basalte p_{O_2}

1030	$1,03 \cdot 10^{-7}$		$4,12 \cdot 10^{-8}$	$3,4 \cdot 10^{-6}$
1130	$3,67 \cdot 10^{-7}$		$1,62 \cdot 10^{-7}$	$1,34 \cdot 10^{-5}$
1200	$2,33 \cdot 10^{-4}$		$1,2 \cdot 10^{-3}$	$5 \cdot 10^{-4}$

Olivine $-\log p_{O_2}$

1030	7,02	6,87	6,495	6,89
1130	5,96	6,13	5,76	6,19
1230	5,06	4,98	4,77	5,21
1330	4,02	3,99	3,72	4,2
1430	2,94	2,98	2,60	2,975

Basalte $-\log p_{O_2}$

1030	6,99		7,38	5,47
1130	6,44		6,79	4,87
1200	3,63		2,92	3,30

1) Die Olivinwerte sind berechnet aus dem Fe(II)-Mittelwert der übrigen Proben.

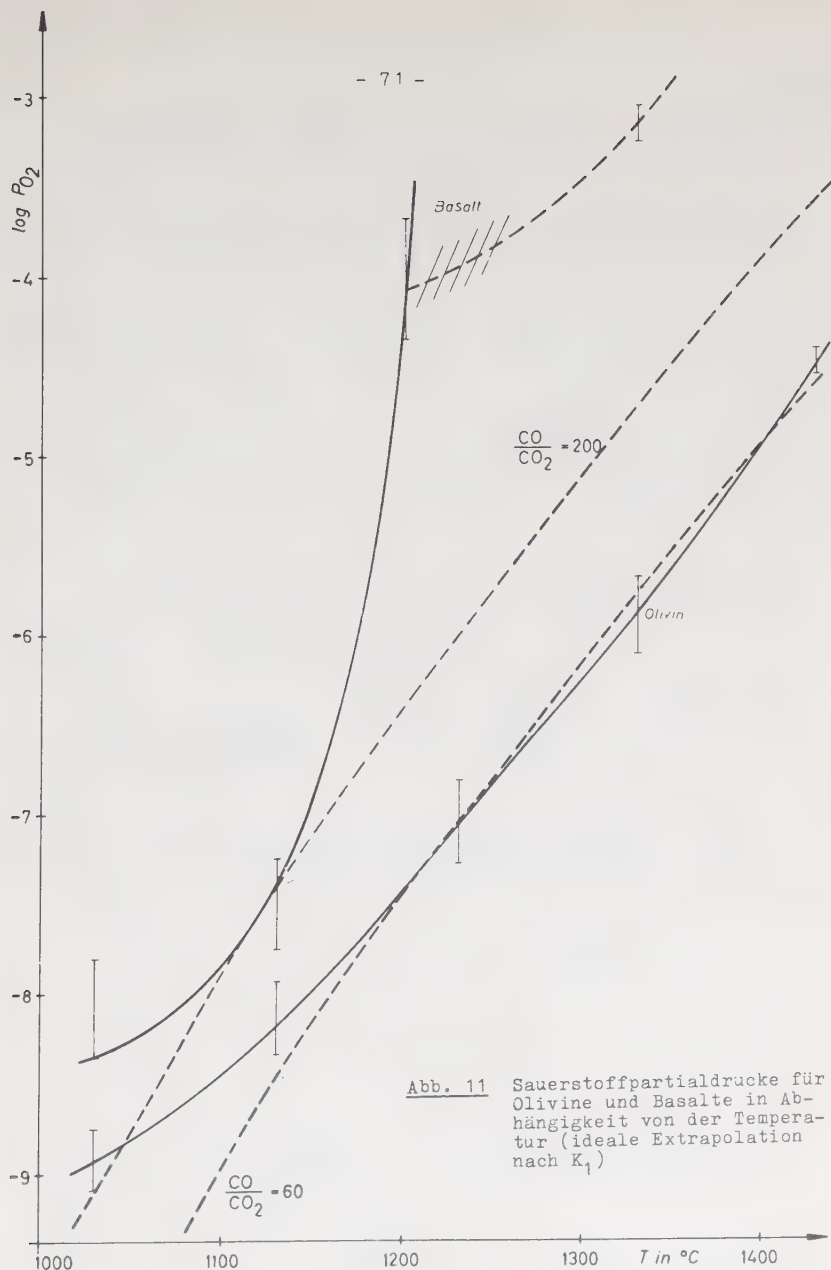


Abb. 11 Sauerstoffpartialdrücke für Olivine und Basalte in Abhängigkeit von der Temperatur (ideale Extrapolation nach K_1)

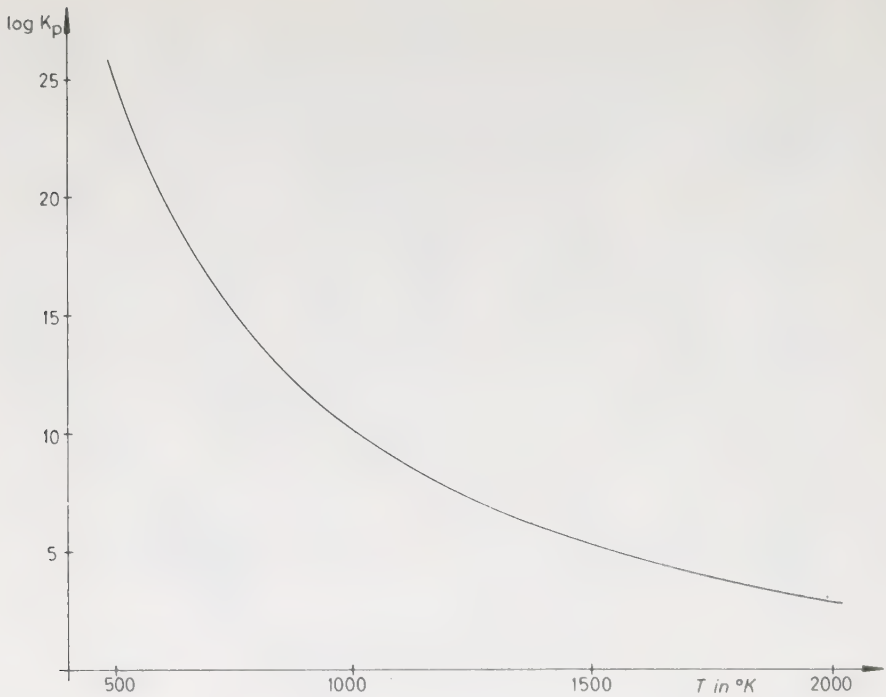


Abb. 14 Die Temperaturabhängigkeit der Gleichgewichtskonstanten für die Bildungsreaktion



VII. Literaturverzeichnis

- 1) Th. ERNST: Olivinknollen der Basalte als Bruchstücke alter Olivinfelse. - Nachr. Ges. Wiss. Göttingen, Math. Physk. Kl. IV, Bd. 1, 13 (1935), 147 - 154.
- 2) Th. ERNST: Olivine nodules and the composition of the earth's mantle. - Mantles of the earth and terrestrial planets. - S.K. Runcorn (edit.), Interscience publishers (1967), 321 - 328.
- 3) J. FRECHEN: Kristallisation, Mineralbestand, Mineralchemismus und Förderfolge der Mafitite vom Dreiser Weiher in der Eifel. - N. Jb. Miner. Mh. 9/10 (1963), 205 - 225.
- 4) H.S. YODER und C.E. TILLEY: Origin of basalt magmas: An experimental study of natural and synthetic rock systems. - J. Petrol., 3 (1962), 342 - 532.
- 5) H. KUNO: Mafic and ultramafic inclusions in basaltic rocks and the nature of the upper mantle. - The earth's crust and upper mantle, Geophys. Monograph 13 (1969), 507 - 513.
- 6) H. VOGELSANG: Nachtrag* zu der Abhandlung "Über Flüssigkeitseinschlüsse in Gestein". - Ann. Physik Chemie 137 (1869), 257 - 271.
- 7) F. ZIRKEL: Untersuchungen über die mikroskopische Zusammensetzung und Struktur der Basaltgesteine. - Adolph Marcus, Bonn (1870).
- 8) G. DEICHA: Les lacunes des cristaux et leurs inclusions fluides. - Masson et Cie, Paris (1955).
- 9) R. GOGUEL: Die chemische Zusammensetzung der in den Mineralen einiger Granite und ihrer Pegmatite eingeschlossenen Gase und Flüssigkeiten. - Geochim. Cosmochim. Acta 27 (1963), 155 - 181.

* H. VOGELSANG und H. GEIBLER: Über die Natur der Flüssigkeitseinschlüsse in gewissen Mineralien. - ibid. 137 (1869), 56 - 75.

- 10) E. ROEDDER: Liquid CO₂ inclusions in olivine-bearing nodules and phenocrysts from basalts. - Amer. Miner. 50 (1965), 1746 - 1782.
- 11) W. WAHLER: Über die in Kristallen eingeschlossenen Flüssigkeiten und Gase. - Geochim. Cosmochim. Acta 9 (1956), 105 - 135.
- 12) R. GOGUEL: Ein Beitrag zum Chemismus von Gas- und Flüssigkeitseinschlüssen in gesteinsbildenden Mineralen. - Akad. Wiss. Göttingen II, Nachr. math. phys. Klasse 21 (1964), 267 - 278.
- 13) E. ROEDDER und B.J. SKINNER: Experimental evidence that fluid inclusions do not leak. - Econ. Geol. 63 (1968), 715.
- 14) M. CHEMLA, R. BROUSSE, J.C. TOURAY und C. CAUSSE: Abondance relative des gaz inclus dans quelques minéraux magmatiques d'origine profonde. - Origin and distribution of the elements. - L.H. Ahrens (edit.), Pergamon Press, Oxford u. New York (1968), 971 - 979.
- 15) E.F. HEALD, J.J. NAUGHTON und I.L. BARNES: The chemistry of volcanic gases. 2. Use of equilibrium calculations in the interpretation of volcanic gas samples. - Jour. Geophys. Res. 68 (1963), 545 - 557.
- 16) A.J. ELLIS: Chemical equilibrium in magmatic gases. - Amer. J. Sci. 255 (1957), 416 - 431.
- 17) A.E. RINGWOOD: Mineralogical constitution of the mantle: A review. - International symposium on phase transformations and the earth's interior, Canberra (1969), 61.
- 18) R.G. SCHWAB: Die Phasenbeziehungen der Pyroxene im System CaMgSi₂O₆ - CaFeSi₂O₆ - MgSiO₃ - FeSiO₃. - Fortsch. Miner. 46 (1969), 188 - 273.

- 19) V.I. BABUŠKIN, G.M. MATVEEV, G.P. MČELLOV-PETROSSIAN: Thermodynamik der Silikate. - VEB Verlag für Bauwesen (1966).
- 20) R.A. ROBIE: Thermodynamic properties of minerals. - S.P. Clark (edit.), Handbook of physical constants. - Geol. Soc. Amer. Memoir 97 (1966), 437 - 458.
- 21) K. SCHWERTFEGER und A. MUAN: Activities in olivine and pyroxenoid solid solutions of the system Fe-Mn-Si-O at 1150° C, with appendices by L.S. Darken u. K. Schwerdtfeger. - Trans. Metall. Soc. AIME 236 (1966), 201 - 210.
- 22) R.H. NAFZIGER: Equilibrium phase compositions and thermodynamic properties of solid solutions in the system MgO-FeO-SiO₂. - Ph. D. Thesis, The Pennsylvania State University (1966).
- 23) F.E. CAMPBELL und P. ROEDER: The stability of olivine and pyroxene in the Ni-Mg-Si-O system. - Am. Miner. 53 (1968), 257.
- 24) R.H. NAFZIGER und A. MUAN: Equilibrium phase compositions and thermodynamic properties of solid solutions in the system MgO-FeO-SiO₂. - Am. Miner. 52 (1967), 1365 - 1385.
- 25) G.C. KENNEDY: Equilibrium between volatiles and iron oxides in igneous rocks. - Amer. J. Sci. 246 (1948), 529 - 549.
- 26) R.F. FUDALI: Oxygen fugacities of basaltic and andesitic magmas. - Geochim. Cosmochim. Acta 29 (1965), 1063 - 1075.
- 27) D. SCHÜTZ: Petrographisch-geochemische Untersuchungen an Olivinknollen verschiedener Vorkommen. - N. Jb. Miner. Abh. 106, 2 (1967), 158 - 190.
- 28) E. SCHMIDT: Thermodynamik. - 6. Aufl., Springer Verlag (1956).

- 29) R.F. MUELLER: Phase equilibria and the cristallization of chondritic meteorites. - Geochim. Cosmochim. Acta 28 (1964), 189 - 207.
- 30) K.H. WEDEPOHL: Entgasung und Differentiation basaltischer Schmelzen. - Fortschr. Miner. 41, 2 (1964), 190.
- 31) A. NEUHAUS: Synthese, Strukturverhalten und Valenzzustände der anorganischen Materie im Bereich höherer und höchster Drucke. Eine Betrachtung zur Erweiterung der Kristallchemie. - Chimia 18 (1964), 93 - 103.
- 32) C.B. SCLAR: High pressure studies in the system $MgO-SiO_2-H_2O$. - International symposium on phase transformations and the earth's interior, Canberra (1969), 20.
- 33) R.G. SCHWAB: Über die Stabilität und die Strukturbeziehungen der Mg, Fe, Ni - Metasilikate. - Dissertation, Universität Erlangen-Nürnberg (1966).
- 34) W. WAHLER: Pulse-Polarographische Bestimmung der Spurenelemente Zn, Cd, In, Tl, Pb und Bi in 37 geochemischen Referenzproben nach Voranreicherung durch selektive Verdampfung. - N. Jb. Miner. Abh. 108 (1968), 36 - 51.
- 35) B. PERDIKATIS: Die experimentelle Olivinoxidation bei hohen Temperaturen. - Diplomarbeit, Universität Erlangen-Nürnberg (1968).

L e b e n s l a u f

Name: Gert M a g e s

geboren: 9. August 1939 in Nürnberg

Familienstand: verheiratet

Eltern: Vater: Rudolf Mages, Reg.-Oberamtmann
Mutter: Rosa, geb. Frisch

Schulbildung: Volksschule Ebrach/Ofr. 1945 - 1949
Volksschule Augsburg 1949 - 1950
Oberrealschule Augsburg 1950 - 1951
Oberrealschule Bamberg 1951 - 1954
Dürer - Oberrealschule Nürnberg 1954 - 1959

Studium: Ab Wintersemester 1959/60 Studium der Chemie
an der Universität Erlangen - Nürnberg,
seit Mai 1968 Studium der Mineralogie am
Mineralogischen Institut der Universität
Erlangen - Nürnberg

Prüfungen: Abitur an der Dürer-Oberrealschule Juli 1959
Diplom - Chemiker - Vorprüfung Feb. 1963
Diplom - Chemiker - Hauptprüfung Dez. 1967

Offsetdruck-Fotodruck

J. Hogl, 8520 Erlangen Hauptstr. 109, (Nähe Martin-Luther-Platz) Tel. 22990
